ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 20 JUILLET 1936.

PRÉSIDENCE DE M. JEAN PERRIN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce à l'Académie le décès de M. **Paul Stroobant**, Correspondant pour la Section d'Astronomie, survenu à Saint-Gilles-les-Bruxelles le 15 juillet 1936.

GÉOLOGIE. — *Les coprolithes des phosphates nord-africains.* Note de M. **Lucien Cayeux**.

Le terme coprolithe a été fréquemment employé dans le passé pour désigner, par abus de langage, des concrétions et des nodules d'origine foncièrement différente de celle des coprolithes proprement dits. En bonne logique, le vocable est maintenant réservé aux matériaux répondant à l'étymologie du mot, c'est-à-dire à des excréments d'animaux (Poissons et Reptiles).

Autant les coprolithes typiques sont rares dans les craies phosphatées du Nord de la France et de la Belgique, autant ils sont répandus dans les phosphates de l'Afrique du Nord. A vrai dire leur degré de fréquence y est assez élevé pour qu'on les puisse compter parmi les caractéristiques de la plupart des phosphates en question. C'est à leur présence, et à elle seule, que nombre de phosphates africains sont redevables d'une texture grossière, parfois très prononcée.

Les phosphates meubles du célèbre gisement de Kourigha (Maroc) se

prêtent tout particulièrement à l'étude des coprolithes, du fait qu'ils sont libres dans le dépôt, et qu'il est possible de les collectionner par milliers dans les matériaux éliminés par le criblage des phosphates bruts. Ce sont des éléments de forme généralement cylindrique, dépassant rarement 2^{cm} de long et mesurant au plus 1^{cm} de diamètre. Leur section transversale est circulaire et, par exception, elliptique. Complets, ils sont rétrécis et arrondis à leurs extrémités et parfois terminés par des cônes surbaissés à sommet arrondi. Tous ont une surface lisse, l'unique ornementation consistant en étranglements transversaux superficiels, non équidistants, toujours peu nombreux, et absents dans la majorité des individus. Beaucoup d'entre eux sont fragmentaires et d'aspect usé. Leur teinte est le plus souvent gris très clair et parfois jaunâtre. Observés *in situ*, ils gisent dans toutes les positions sans trace de classement, et toujours avec des dimensions très supérieures à celles des grains phosphatés les plus volumineux.

Au microscope, les coprolithes des phosphates nord-africains affectent une morphologie très variée, témoignant d'une fragmentation facile et d'une certaine fragilité. En tout cas les éléments incomplets et de forme irrégulière l'emportent en moyenne. Les uns se révèlent d'une homogénéité absolue, tandis que les autres accusent une différenciation de la matière. Aux premiers, se rapportent une foule de sections incolores, faiblement jaunâtres ou teintées en jaune de différentes nuances. Leur taille non moins que leur parfaite limpidité sollicitent immédiatement l'attention dans l'examen des coupes. Tout différents, les seconds englobent une matière pigmentaire très fine, inégalement répartie, concentrée par places, distribuée en zones, régulières ou non, parallèles ou divergentes, parfois contournées, voire ordonnée, de manière à revêtir un aspect tordu. Il en est, parmi ces éléments qui rappellent de façon frappante, le facies de certaines pâtes vitreuses, chargées de traînées pétrosiliceuses. Ces produits, si variés de physionomie, évoquent l'idée d'une matière hétérogène, plastique, déformée, étirée et comme pétrie.

Quelles qu'en soient les modalités, ces coprolithes ont en commun deux propriétés principales :

1° Tous sont constitués par du phosphate de chaux n'exerçant pas la moindre action sur la lumière polarisée.

2° Chose tout à fait imprévue, ces coprolithes sont, à de très rares exceptions près, privés d'inclusions minérales ou organiques. En abordant leur étude, on pouvait s'attendre à y observer de nombreux représentants

du plankton des mers qui ont engendré les phosphates, ainsi que des débris de tissu osseux, appartenant aux poissons notamment. En dépit de l'abondance des dents fossiles dans les gisements analysés, il est impossible d'identifier le plus petit fragment de tissu osseux inclus dans les coprolithes. L'exclusion en est absolue. On ne voit guère que deux explications à invoquer pour résoudre cette énigme : ou bien, tous les matériaux d'origine pélagique ingérés par les poissons et reptiles marins, restes de tissu osseux compris, ont été assimilés au point que tout vestige en a disparu ; ou bien, le régime des poissons et reptiles en cause n'avait rien de carnassier.

De toutes façons l'étude des coprolithes des phosphates nord-africains pose un problème de biologie dont on ne saurait méconnaître l'importance et la généralité, et sur lequel nous n'avons aucune lumière pour l'instant. Ce qui est vrai, à cet égard, pour les phosphates du Maroc, de l'Algérie et de la Tunisie, ne l'est pas moins pour ceux d'Égypte et des États du Levant sous mandat.

BIOLOGIE FLORALE. — *Sur la température des spadices d'* Arum italicum *L.* Note (1) de M. **Louis Blaringhem.**

Les observations faites au cours des printemps de 1935 et de 1936 portent sur plusieurs centaines de spadices et comprennent près de 2000 lectures. Les populations d'*Arum italicum* introduites à Bellevue (S.-O.) à la station Berthelot sont restreintes et homogènes; celles de l'*Arboretum* Gaston Allard à Angers, beaucoup plus variables et dues certainement à des hybridations. Les lectures faites au thermomètre à mercure et parallèlement à l'aiguille thermoélectrique d'un lot isolé de 10 spadices à caractères uniformes, le 6 mai 1936 par temps calme et tiède, fournissent un cas moyen et des remarques importantes pour l'analyse du phénomène.

Une vingtaine de touffes d'*Arum italicum*, répartis sur moins d'un mètre carré de talus ensoleillé jusqu'à midi, donne 10 spadices d'âges différents à spathes incolores; les lectures au thermomètre à mercure commencent à 7^h, chaque spadice étant protégé de la lumière solaire directe 10 minutes avant; la température extérieure est 10°, l'état hygrométrique 72; sauf pour le spadice âgé, fané depuis deux jours qui donne 19°, les températures à 7^h

(1) Séance du 15 juillet 1936.

sont légèrement supérieures à celles du sol 12° 1/2 et uniformes. L'élévation de température est manifeste à 8h; les lectures au thermomètre à mercure plongeant jusqu'au fond des spathes sont faites de 3 en 3 heures dans l'ordre numérique, contrôlées par l'aiguille thermoélectrique. Au cours de la journée l'état hygrométrique passe de 70 à 60, progressivement :

Tableau I. — *Températures données par le thermomètre à mercure.*

Température	8h.	11h.	14h.	17h.
	°	°	°	°
de l'air entre les spadices......	11	19	20	16
du sol à — 2cm...............	12 1/2	18	14 (ombre)	14 (ombre)
de spadice 1 fané + 2 jours...	20	22	22	19
» 2 ouvert + 1 jour..	13	15	19	19
» 3 ouvert + 1 jour..	13	18	21 1/2	19
» 4 fermé — 1 jour...	13+	20	22	19 1/4
» 5 fermé — 2 jour...	13	18	21	19 1/4
» 6 s'ouvre.........	12 1/2	19	22	20
» 7 fermé — 3 jours..	13	20	23 1/2	19 1/4
» 8 fermé — 2 jours..	16	20	21	19
» 9 ouvert + 1 jour..	17	21	21	19 1/2
» 10 vient de s'ouvrir.	18	21	24	19 3/4

Notons le fait, il est à peu près constant, que les températures sont nivelées à la fin de la journée, dépassent de 2 à 3 degrés celle de l'air ambiant. Peu marquée à 7h, si l'on met à part le spadice 1 fané (19°), l'élévation de température est manifestement individuelle à partir de 8h et graduée dans le même sens, quoique inférieure à celle de l'air ambiant. Le spadice 10 le plus chaud à 8h est aussi le plus chaud à 11h et à 14h; l'excès est de 7 degrés à l'ouverture du spadice. Les spadices ouverts la veille (2, 3, 9) se comportent de même, avec atténuation des différences avec l'air ambiant par suite d'une large communication avec celui-ci; les irrégularités, je veux dire les individualités, sont bien marquées pour les spadices fermés surtout si l'on fait les différences de températures entre 11h et 8h (7°, 5°, 7°, 4°), entre 7h et 14h (9°, 8°, 10°,5, 5°) et les écarts sont dans le même sens; le plus jeune spadice dont la spathe ne s'ouvrira que dans 3 jours gagne 10°,5 alors que la température ambiante ne varie que de 9°.

Tous ces résultats, sauf le dernier, s'accordent avec l'ensemble de mes observations au cours de deux années; les spadices fécondés à spathes fanées sont stabilisés; les crises de température sont la règle pour les spadices fermés ou sur le point de s'ouvrir; elles sont apparentes, mais

atténuées dans les spadices ouverts depuis un jour, sans doute par conductibilité de l'air; en fait, les paroxysmes (fièvre de l'arum) sont beaucoup plus fréquents dans les périodes sèches (état hygrométrique 40).

II. La température développée à l'intérieur de la spathe est l'effet d'une combustion localisée surtout dans les organes mâles en voie de maturation sexuelle. L'emploi de l'aiguille thermoélectrique permet de déceler les foyers et les lectures faites sur le même matériel entre 9^h et 10^h30^m confirment les indications que j'ai données en 1933 et les complètent [1]. L'aiguille est d'abord stabilisée à la terre à 2^{cm} sous le sol; on note les déviations exprimées en degrés centigrades de la terre à la pointe du spadice après avoir enfoncé l'aiguille de 5^{mm}, d'abord dans l'*axe* portant la spathe et cela de 2 en 2^{cm}; ces déviations sont exprimées ici par une moyenne; puis A, piqûre au bas et à l'intérieur de la spathe; B, dans l'axe portant les ovules; C, dans l'axe portant les fleurs mâles; D, dans le bâtonnet; E, à la base et F à la pointe du fléau, ou massue qui termine l'inflorescence; les excès de température *par rapport à la terre* sont indiqués ci-dessous.

TABLEAU II.

*Excès de température des organes reproducteurs de l'*Arum italicum *dans les tissus piqués par l'aiguille thermoélectrique* (en degrés centigrades).

Spadice.	Axe.	A.	B.	C.	D.	E.	F.
1.......	2 1/2	3	2 1/2	2	3	2	1
2.......	0	1/2	2 1/2	3 1/2	2 1/2	2 1/2	1
3.......	2	1/2	1 1/2	4 1/2	1 1/2	1	1/2
4.......	3	3	3 1/2	4	2	2	1/2
5.......	1	2	2	3	4 1/2	4	4
6.......	2	3	3 1/2	2 1/2	3	3 1/2	4
7.......	2 1/2	3 1/2	4	4 1/2	3 1/2	3 1/2	3 1/2
8.......	2	2	2	3	2	2	2
9.......	3	3	3	2 1/2	1	2	1
10.......	3	4	7	10	4	2	1

Le spadice 10 montre une crise de combustion des organes mâles, l'aiguille à l'air donne 14, le thermomètre à mercure 20; les graduations étant comparables à un demi-degré près, l'excès de température de la partie mâle sur l'air extérieur est en ce point privilégié de 9 degrés. Si l'on se rapporte au Tableau I on constate que l'excès de température dans la spathe est à peine marqué à 8^h, s'accentue à 11^h, devient très net à 14^h;

(1) *Comptes rendus*, **197**, 1933, p. 1551.

autrement dit une seule lecture au thermomètre à mercure ne suffit pas pour déceler les crises; il faut répéter les lectures à intervalles réguliers, ou encore plonger le réservoir du thermomètre dans les tissus ce que j'ai pu faire souvent pour contrôler une indication en amorçant la perforation par une cheville non conductrice.

Le Tableau II fournit aussi l'explication de l'augmentation notable de température constatée au thermomètre à mercure dans la spathe entourant le jeune spadice 7, qui ne s'ouvrira que trois jours plus tard; l'aiguille thermoélectrique montre une déviation tout le long de l'axe et du spadice, légèrement accentuée dans la zone mâle et au-dessus; cette fois le foyer n'est pas localisé et c'est l'ampleur du foyer pour une atmosphère restreinte qui provoque l'élévation du thermomètre à mercure.

Les spathes ouvertes depuis peu montrent des variations quant à la répartition des foyers; pour le spadice 6 la crise mâle est terminée, l'excès de température est marqué dans les ovaires et à l'extrémité du fléau; mais l'inverse a lieu pour le spadice 3. Mêmes divergences individuelles pour les spadices (5, 8) jeunes. Ici, et j'en ai d'autres preuves, les excès de température se comportent comme une vague ascendante de la base à la pointe du spadice et tout se passe comme si ils accompagnaient les déplacements d'une vague de sève ascendante, dont on peut noter les effets par la turgescence.

En résumé les excès de température dans les spathes d'*Arum* peuvent être provoqués par la fermentation (spathe âgée), par la maturation d'ensemble de l'inflorescence (spathes jeunes), par des poussées de sève ascendante dominées par le sol, l'atmosphère ambiante, l'individualité. Les facteurs purement physiques ont pour effet de régulariser les écarts et d'atténuer dans une forte mesure les discontinuités d'ordre biologique, je puis presque dire d'ordre chimique, dus à la succession, dans un ordre défini, des mutations sexuelles.

ZOOLOGIE. — *Observations relatives à l'Écrevisse sur la constitution des flancs chez les Crustacés.* Note de M. **Louis Bouvier**.

En 1885, le zoologiste autrichien Claus dans une étude consacrée aux larves des Crustacés décapodes du genre *Penœus* [1], observa que l'appareil

[1] C. Claus, *Arb. Zool. Institut Wien.* 6, 1, 1885.

branchial de ces larves se développe sur le sympode ou pédoncule basal des pattes, et que la partie proximale de ce pédoncule entre finalement dans la constitution des flancs du thorax où elle apporte sa branchie, cette dernière étant, de ce fait, ce que l'on appelle une pleurobranchie alors que les panaches respiratoires annexés aux deux autres articles du sympode (*coxa* et *basis*) sont des arthrobranchies (situées sur la membrane articulaire qui relie la coxa aux flancs du corps), ou des podobranchies (c'est-à-dire des panaches dressés sur le basis). Peu après, en 1893, le zoologiste Hansen, de Copenhague, étudiant la morphologie comparée des appendices chez les Arthropodes ([1]) montrait que, dans leurs formes primitives, ces appendices comprennent une partie basale de trois articles, notamment chez les Crustacés où un article *præcoxal* relie la coxa aux flancs et peut entrer dans la constitution de ceux-ci; beaucoup plus tard, dans les parties II (1925) et III (1930) des *Studies on Arthropoda*, où il a merveilleusement présenté les résultats de ses longues et persistantes recherches, le même zoologiste maintient contre Borradaile d'un côté, contre Thiele de l'autre, sa manière de voir sur la triarticulation primitive du sympode des Crustacés et conclut en disant que, « chez les Décapodes l'article précoxal doit être regardé comme la partie branchifère des parois latérales du thorax », ce qui est une généralisation des idées de Claus.

Je ne crois pas que les observations de Claus aient soulevé des contestations, mais il n'en a pas été de même sur la triarticulation du sympode, encore que Hansen l'ait signalée chez les Apus, les Nébalies, les Mysis, les Apseudes et l'admet, plutôt qu'il ne la démontre, chez les Crustacés décapodes où elle semble lui paraître incontestable. C'est bien en effet dans ce dernier groupe qu'on peut mettre en pleine évidence la réalité de vue de Claus et de Hansen : mais encore faut-il le faire et bien choisir les espèces, car toutes les formes ne se prêtent point à ce genre de démonstration. L'Écrevisse me paraît excellente à cet égard comme le montrera la présente Note.

Les pattes thoraciques de l'Écrevisse sont au nombre de cinq paires et bien connues dans leurs parties saillantes. Ce qui semble avoir été ignoré jusqu'ici, c'est que toutes présentent à leur base un article précoxal bien distinct, qui reste libre et mobile aux pattes de la dernière paire alors que, dans les autres, il entre pour une part dans la constitution des flancs internes de la chambre branchiale.

([1]) H. J. Hansen, *Zool. Anz.*, 16, 1893.

Examinons d'abord les pattes de la dernière paire [1]. Dans le groupe astacien et dans l'Écrevisse notamment, elles sont portées sur un sternite libre, mobile sur le reste du sternum thoracique dont les pièces segmentaires sont concrescentes, ce que l'on avait observé depuis longtemps. L'article coxal de ces pattes est rattaché au bord postérieur des flancs de la cavité branchiale par une forte pièce qui, vers le haut, proémine en bouton où s'élève une branchie; cette pièce a été reconnue par tous les auteurs qui la regardent comme une portion des flancs et donnent justement le nom de pleurobranchie au plumet branchial qu'elle porte. Mais la dite pièce n'est point absorbée par les flancs; elle reste indépendante et assez mobile, réliée à ceux-ci, à la coxa et au sternite par une mince membrane articulaire; elle fait ainsi portion intégrante de l'appendice au même titre que les autres articles. Ce qui la distingue c'est sa position basale, son plumet branchial et, un peu au-dessous de celui-ci, une dépression ovalaire un peu molle qui représente peut-être le tracé d'une seconde branchie ancestrale. En tout, avec leur article précoxal indépendant et mobile, les pattes de la dernière paire de l'Écrevisse sont restées à un stade tenu pour primitif chez les Arthropodes.

Les pattes des quatre paires précédentes prennent une part beaucoup plus grande au système respiratoire : sur leur article coxal on décrit partout une podobranchie dont les filaments garnissent l'épipodite lamelleux, et sur la membrane articulaire qui rattache aux flancs l'article coxal, deux plumets branchiaux ou arthrobranchies; on signale de même sur les flancs, au-dessus des pattes de la quatrième et de la troisième paire, un filament simple que l'on tient pour une pleurobranchie réduite. Cette assimilation ne saurait faire le moindre doute, car lesdits filaments sont situés au bord antérieur d'une pièce incluse dans les flancs [2], dont elle représente la partie basale, où elle se distingue, à un simple examen, par son épaisseur plus grande, par son bord dorsal bien distinct notamment aux pattes III et IV, enfin et surtout par le sillon profond qui sépare les pièces contiguës sans se prolonger plus haut sur le reste des flancs. Ces pièces contiguës des quatre paires, avec ou sans filament pleurobranchial sont, de toute évidence, les homologues de l'article précoxal des pattes

---

(1) Voir Th. H. Huxley, *L'Écrevisse*, 1880, p. 112.

(2) Le filament est inséré sur une légère, à la même place, au niveau des pattes de la deuxième paire, on observe une saillie semblable qui, chez certains exemplaires, porte aussi un filament.

postérieures. A ma connaissance, on ne les avait pas signalées jusqu'ici, ou plutôt, on ne les localisait pas sur les flancs internes de la chambre respiratoire. En réalité, elles n'en forment que la partie basale, qui est relativement restreinte, la portion des flancs qui les continue et les domine appartient au thorax pour se réfléchir ensuite en dehors et former la paroi externe ou branchiostégite de la chambre respiratoire.

Ainsi toutes les pattes de l'Écrevisse ont la même structure primitive, avec des articles précoxaux à peu près de même taille que la coxa, libres aux pattes postérieures, incorporés aux flancs mais distincts tout de même dans les pattes précédentes. Par là se trouvent amplement justifiées les vues de Claus et de Hansen, ce qui ne saurait surprendre, car l'Écrevisse est regardée comme une forme plutôt primitive dans le groupe des Crustacés décapodes.

Ce qui paraît curieux et surprendra davantage, c'est que l'on ait mis si longtemps pour signaler des dispositions aussi intéressantes et pleines d'enseignement; car l'Écrevisse est une espèce excessivement commune, qui, dans le groupe des Crustacés, joue le même rôle que le Cobaye dans celui des Mammifères; il n'est pas d'étudiant ni de laboratoire qui ne l'ait soumise au scapel. C'est pour cela sans doute qu'on la suppose bien connue. Voici près de 50 ans [1], quelle ne fut pas ma surprise d'y découvrir au bout de l'abdomen, une franche continuité entre les artères dorsale et ventrale, disposition semblable à celle observée précédemment par Delage chez les Crustacés isopodes. Même chez les espèces les plus répandues, la nature est loin de nous avoir livré tous ses secrets.

BIOLOGIE PHYSICOCHIMIQUE. — *Essai d'électrophorèse à l'intérieur des cellules végétales.* Note de M. **Alexandre Guilliermond** et M[lle] **N. Choucroun**.

Ayant la possibilité, grâce aux dispositifs décrits par l'un de nous [2], d'étudier l'action d'un champ électrique connu sur une cellule, sans avoir à craindre l'intervention chimique d'ions produits aux électrodes, nous avons recherché comment un tel champ agirait sur les constituants morphologiques de la cellule. Il serait, en effet, intéressant de connaître pour

---

(1) E.-Bouvier, *C. R. Soc. Biol.*, 8e série, 5, 1888, p. 156, et *Bulletin scient. de Giard*, 3e série, 1, 1888, Pl. XVIIII, p. 269.

(2) N. Choucroun, *Comptes rendus*, **196**, 1933, p. 777; **199**, 1934, p. 36.

des éléments comme le noyau, le signe de l'électrisation, c'est-à-dire le sens du champ qui, entre les deux feuillets de la couche double électrique appliquée sur l'élément, intervient sans doute dans la régulation des échanges au travers de cette surface.

Nous avons choisi, pour objet d'étude, des cellules végétales qui sont déjà connues comme étant les plus favorables à l'observation vitale, et dans lesquelles il est possible de distinguer nettement tous les détails de structure (cellules épidermiques des écailles bulbaires d'*Allium Cepa*, des pièces du périanthe de la fleur de Tulipe, des feuilles, bractées et pièces florales d'*Iris germanica* et d'*Iris pallida*, feuilles d'*Elodea canadensis*).

Nous avons employé un appareil à électrophorèse du type précédemment décrit, cuve plate creusée dans une glace plane, et formée par deux rigoles en U réunies par une rainure plate, l'appareil ayant pour dimensions 70^{mm} de long et 45^{mm} de large, et utilisé de la manière suivante : on recouvre les parties AA′ et BB′ par des glaces adhérant parfaitement à la cuve (par l'intermédiaire d'une couche mince de paraffine). On remplit la partie inférieure de chaque tube en U de gélatine conductrice baignée d'un côté par le milieu conducteur où plonge l'électrode, de l'autre côté par la solution qui baigne le lambeau d'épiderme examiné. Celui-ci est placé dans la rainure, puis recouvert d'un mince couvre-objet adhérant à la cuve et aux glaces A et B par des joints de paraffine. On observe avec un objectif à immersion (*fig.* 1).

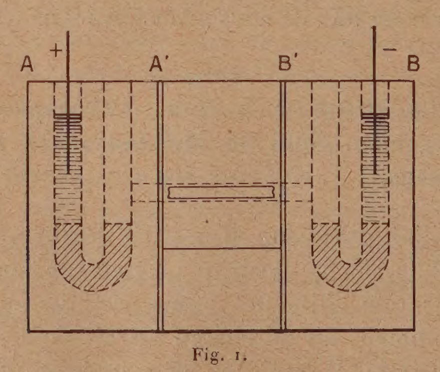


Fig. 1.

Nous avons eu la surprise de constater que, tant que la cellule est vivante, aucun mouvement ne se produit dans son intérieur sous l'action du champ, alors cependant que certains éléments sont entraînés par des

courants cytoplasmiques, et d'autres animés de vifs mouvements browniens dans la vacuole.

En d'autres termes, la cellule, tant qu'elle est vivante, protège ses éléments intérieurs contre l'établissement d'un champ électrique imposé par l'extérieur, soit qu'on doive la considérer comme s'enveloppant d'une gaine conductrice protectrice, soit plus vraisemblablement que sa matière se polarise, les charges électriques alors développées à sa surface équilibrant l'action du champ extérieur, selon des mécanismes d'électrostatique bien connus.

Si le champ est assez intense et que l'on prolonge son action, la cellule est tuée (selon un mécanisme qui reste à comprendre). Alors l'électrophorèse se produit et les éléments chargés qui se trouvent à l'intérieur de la cellule se déplacent dans un sens qui nous renseigne sur le signe de la charge qu'ils ont *alors*. Il n'est pas certain, mais il est possible que ce signe n'ait pas changé au cours des modifications profondes qui se produisent au moment de la mort. Cette permanence du signe de la charge accroîtrait l'intérêt des observations suivantes, mais nous ne devons pas oublier qu'elles se rapportent à des cellules déjà tuées.

Parmi toutes les cellules que nous avons déjà étudiées, nous choisirons comme exemple, pour résumer nos résultats, les cellules épidermiques d'*Allium*, que l'on peut avoir pendant toute l'année, et que nous avons étudiées avec le plus de précision. Les lambeaux d'épiderme détachés à l'aide d'une aiguille lancéolée étaient montés dans le liquide de Ringer.

Toutes nos expériences montrent avec la plus grande évidence que, tant que la cellule est vivante, aucun mouvement ne se produit dans son intérieur, sous l'action du champ électrique, même lorsque celui-ci est très élevé, de l'ordre de 50 volts/cm. Le noyau, le cytoplasme, et les mitochondries ne manifestent aucune altération visible et la circulation du cytoplasme continue très active, comme en témoigne le déplacement en divers sens des nombreuses granulations graisseuses qu'il tient en suspension.

La mort des cellules s'effectue toujours sous l'action du champ au bout d'un temps plus ou moins long selon l'intensité du courant et selon la position de la cellule dans l'épiderme. On constate d'abord, de place en place, un décollement de la pellicule ectoplasmique qui se sépare de la paroi cellulosique et l'on observe au niveau de ces décollements un déplacement du cytoplasme qui se fait toujours vers le pôle positif. Au cours de ce déplacement, la vacuole semble entraînée avec le cytoplasme. Cependant, dans certaines cellules, on n'observe aucun mouvement, ce qui ne peut s'interpréter qu'en supposant que le cytoplasme adhère fortement à la

paroi cellulosique ou bien, ce qui semble plus vraisemblable, que le milieu est devenu très visqueux. Au moment où le cytoplasme s'est partiellement décollé et se déplace sous l'action du champ électrique, les mitochondries sont vésiculisées et parfois très apparentes, mais jamais elles n'ont un mouvement indépendant de celui du cytoplasme qui, sans doute, les entraîne avec lui. Quant aux granulations graisseuses, elles se déplacent très fortement et sont également négatives (*fig.* 2).

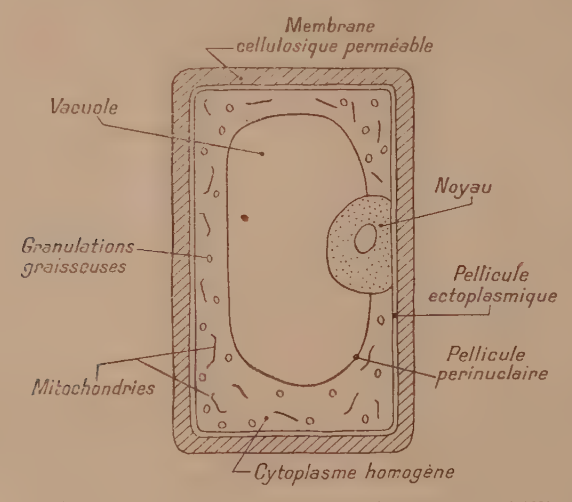


Fig. 2. — *Schéma de la structure de la cellule épidermique d'Allium cepa.*

Le noyau présente des phénomènes très intéressants : il prend d'abord une structure granulo-alvéolaire qui s'accentue de plus en plus, puis il subit une série de dilatations suivies de contractions quand on change le sens du champ, la dilatation (déplacement) se faisant dans le sens du pôle positif. Assez souvent apparaissent en même temps dans le cytoplasme avoisinant le noyau de petites vacuoles de néo-formation qui sembleraient provenir d'une exsudation du noyau. Le plus souvent, en effet, on voit alors se produire dans le noyau une grosse vacuole, tandis que la périphérie de celui-ci prend un aspect homogène et d'une réfringence très accusée, puis la vacuole disparaît et le noyau tout entier devient homogène et très réfringent. Parfois, sa membrane se tend fortement en un point donné, puis se contracte à nouveau et ainsi de suite jusqu'à ce qu'il se produise une véritable rupture, puis brusquement le noyau s'évanouit : il subit une dissolution. Dans certains cas, on peut avant cette dissolution observer le déplacement du noyau à

l'intérieur de la cellule, noyau auquel adhèrent des brides de cytoplasme. Ce déplacement se produit toujours, comme celui du cytoplasme vers le pôle positif : le noyau est donc lui-même porteur de charges négatives. Enfin, il nous est arrivé d'observer le déplacement du nucléole dans le noyau, ce déplacement correspondant également à une charge négative.

Si l'on répète ces expériences sur un lambeau d'épiderme monté dans le liquide de Ringer additionné de rouge neutre, on constate des phénomènes analogues : tant que les cellules restent vivantes, leur noyau et leur cytoplasme sont incolores et le colorant est exclusivement localisé dans la vacuole. Dès que la mort se produit sous l'action du champ, la vacuole perd sa coloration et le noyau se colore; en même temps le colorant se rassemble sur la paroi cellulaire. C'est alors seulement que se produisent des mouvements sous l'action du champ : le noyau est attiré cette fois vers le pôle négatif, le signe de son électrisation ayant sans doute été changé par le rouge neutre.

Ainsi on ne peut arriver à provoquer dans la cellule vivante aucune action du champ sur les éléments chargés qui sont à l'intérieur. Cette *défense de la matière vivante*, propriété sans doute importante pour le maintien de son équilibre, n'a jamais, à notre connaissance, été signalée.

Certains auteurs, en particulier Lehotzky (1), ont bien essayé d'étudier l'action du champ électrique sur des cellules vivantes et des tissus, mais leur technique ne leur a réellement permis que d'observer l'action chimique des ions qui se forment aux électrodes. Ce qui caractérise notre dispositif c'est qu'il nous permet d'échapper à toute intervention qui peut masquer l'action propre du champ électrique.

M. **Émile Borel** rend compte de la participation de la délégation de l'Académie au *Congrès international des mathématiciens*, tenu récemment à Oslo.

M. **Jean Perrin** fait hommage à l'Académie de son Ouvrage *Les Atomes, rédaction nouvelle.*

---

(1) *Archiv für experimentelle Zellforschung*, 18, H. 1, 1935, p. 3.

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, MM. **H. Deslandres** et **R. Bourgeois** sont réélus membres du *Conseil de perfectionnement de l'École Polytechnique*.

CORRESPONDANCE.

M. le **Ministre de l'Éducation nationale** invite l'Académie à lui désigner ceux de ses Membres qui feront partie des *Comités techniques* de la Caisse Nationale de la Recherche scientifique.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Jean Timmermans. *Les Solutions concentrées. Théorie et applications aux mélanges binaires des composés organiques.* (Présenté par M. J. Perrin.)

GÉOMÉTRIE. — *Géométrie intégrale sur les surfaces courbes.* Note (¹) de M. **Mendel Haimovici**, présentée par M. Élie Cartan.

1. *Densité d'un champ de vecteurs.* — En chaque point d'une surface dont l'élément linéaire est donné par

$$(1)\qquad ds^2 = \sum_{i,j=1}^{2} g_{ij}\, dx^i\, dx^j;$$

considérons un vecteur unitaire a, dont les composantes soient a^1, a^2 et le vecteur unitaire b orthogonal à a. Soient

$$p = \sum_{i,j} g_{ij} \dot{a}^i b^j = -\sum_{i,j} g_{ij} a^i \dot{b}^j,$$

$$r = \sum_{i,j} g_{ij} b^i x^j,$$

(¹) Séance du 6 juillet 1936.

où nous avons posé

$$\dot{a}^i = da^i + \sum_{j,k} \Gamma^i_{jk} a^j \dot{x}^k$$

$$\dot{b}^i = db^i + \sum_{j,k} \Gamma^i_{jk} b^j \dot{x}^k \qquad (\dot{x}^i = dx_i),$$

Γ^i_{jk} étant les symboles de Christoffel.

Le produit extérieur $G = [p, c]$ sera défini comme « densité » du champ de vecteurs a (1). Ce produit est invariant pour les transformations de coordonnés sur la surface.

2. *Densité de lignes géodésiques.* — Soit l'intégrale

$$\int G \tag{2}$$

étendue à un domaine quelconque. Considérons, par chaque point du domaine, tracée la ligne géodésique tangente au vecteur a issu de ce point. L'intégrale (2) reste invariante lorsque chaque point se déplace sur la géodésique correspondante, a restant tangent et b orthogonal à cette géodésique. Le domaine transformé sera constitué par les points déplacés. Par suite, la densité d'un champ de vecteurs peut être désignée comme densité des lignes géodésiques.

3. On peut démontrer que l'intégrale (2) est (jusqu'à un facteur constant) la seule intégrale d'ordre au plus égal à 1 dans les coefficients de la forme (1) et dans les composantes du vecteur, et qui possède toutes les deux propriétés d'invariance vis-à-vis d'une transformation des coordonnées et d'un déplacement sur les géodésiques.

L'invariant intégral G est égal à l'invariant intégral de la dynamique, $I = \int \sum [dp_i \, dx^i]$ (2), lorsque les forces sont nulles. Le domaine d'intégration de I est donné par $p_i = \sum_j g_{ij} a^j$.

---

(1) La notion de densité d'un ensemble de droites dans le plan et, plus généralement, la notion de densité d'un ensemble de variétés planes E_p dans un E_n a été introduite par M. W. Blaschke : voir Blaschke, *Integralgeometrie*, Paris, 1935, p. 7 et *Vorlesungen über Integralgeometrie*, Berlin, 1935, p. 5. C'est la lecture de ces Mémoires du savant allemand qui nous a suggéré le sujet de cette Note.

(2) Voir par exemple E. Cartan, *Leçons sur les invariants intégraux*, Paris, 1922, p. 17.

On peut encore observer que G est la dérivée extérieure de $\sum_{ij} g_{ij} a^i dx^j$.

4. *Généralisation d'une formule de M. W. Crofton.* — Soit Σ une portion de surface telle que chaque géodésique soit déterminée par deux de ses points, soit P' et P''. Soient S' et S'' les éléments d'aire décrits respectivement par les points P', P'', et G la densité des géodésiques P'P''. Soient encore $y_1(s)$ et $y_2(s)$, où s est l'arc de géodésique mesuré à partir d'un point P, deux intégrales particulières de l'équation de Jacobi

$$\frac{d^2 y}{ds^2} + K y = 0,$$

(où K est la courbure gaussienne de la surface) assujetties à la condition que la valeur constante de l'expression

$$y_1 y'_1 - y_2 y'_1$$

soit égale à 1. On a alors

$$S'S'' = [y_1(s') y_2(s'') - y_1(s'') y_2(s')] G\, ds'\, ds'',$$

s' et s'' étant les abcisses des points P', P'' respectivement.

Dans le cas de la géométrie euclidienne, $K = 0$, on peut prendre $y_1(s) = 1$, $y_2(s) = s$, et nous retrouvons la formule de Crofton [1]

$$S'S'' = (s'' - s') G\, ds'\, ds''.$$

En géométrie sphérique, $K = \frac{1}{R^2}$, on peut prendre, $y_1(s) = \cos\frac{s}{R}$, $y_2(s) = R \sin\frac{s}{R}$ et l'on a

$$S'S'' = R \sin\frac{s'' - s'}{R} G\, ds'\, ds''.$$

Enfin, en géométrie hyperbolique, $K = -\frac{1}{R^2}$, $y_1(s) = \operatorname{ch}\frac{s}{R}$, $y_2(s) R \operatorname{sh}\frac{s}{R}$, donc

$$S'S'' = R \operatorname{sh}\frac{s'' - s'}{R} G\, ds'\, ds''.$$

---

[1] Voir par exemple W. Blaschke, *op. cit.*, p. 16.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Séries de Fourier lacunaires. Théorèmes inverses.* Note de MM. **Norbert Wiener** et **Szolem Mandelbrojt**, présentée par M. Émile Borel.

Les inégalités qui interviennent dans les théorèmes I et II de Mandelbrojt, théorèmes dont une nouvelle démonstration a été indiquée dans une Note précédente [1], ne peuvent pas être améliorées. Étant donné que les hypothèses du théorème II entraînent celle du théorème I, il suffit de démontrer notre affirmation pour le théorème II. Nous pouvons en effet démontrer le théorème suivant :

Quel que soit $\sigma < 1$, *on peut construire une fonction* $f(t)$, *non identiquement nulle, indéfiniment dérivable (périodique de période* 2π*), telle que*

$$f(t) = \Sigma a_{n_\nu} \cos n_\nu t$$

avec $\Sigma n_\nu^{-\sigma-\varepsilon} < \infty$, $\Sigma n_\nu^{-\sigma+\varepsilon} = \infty$ $(\varepsilon > 0)$, *et telle que* $|f^{(n)}(x)| < m_n$ $(n = 0, 1, \ldots)$, *où*

$$\lim \frac{\log m_n}{n \log n} = \frac{1}{\sigma},$$

et enfin, telle que $f^{(n)}(-\pi) = f^{(n)}(\pi) = 0$ $(n = 0, 1, \ldots)$.

Ce théorème améliore d'une certaine manière un théorème de Mandelbrojt, qui ne porte que sur une suite infinie de valeurs de σ.

La démonstration du théorème que nous venons d'énoncer va encore être basée sur la théorie des transformées de Fourier (de Wiener et Paley); et tout comme dans la Note précédente, ce sont les éléments de cette théorie qui interviennent dans les démonstrations de la théorie de la quasi-analyticité qui permettront d'éviter cette dernière.

Passons maintenant à la construction de notre fonction $f(t)$; posons

$$\Phi(z) = \sin z \left[z \prod_{N}^{\infty} \left(1 - \frac{z^2}{\left[\nu^{\frac{1}{\sigma}}\right]^2} \right) \right]^{-1},$$

($[x]$ désignant la partie entière de x), N étant suffisamment grand pour que les quantités $\left[\nu^{\frac{1}{\sigma}}\right]$ $(\nu \geq N)$ soient toutes différentes, et considérons la fonction

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(z) e^{itz} \, dz.$$

---

(1) Mandelbrojt et Norbert Wiener, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 34.

Comme on a sur deux droites $y = \pm a \ (a > 0)$

$$\Phi(z) = O(e^{-k|z|^\sigma}) \qquad (k > 0),$$

la même inégalité est valable, d'après le principe de Phragmèn-Lindelöf, sur l'axe réel lui-même.

On peut, par conséquent, écrire

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{\left(\frac{2n}{ek}\right)^{\frac{n}{\sigma}}} \Phi(x) \right]^2 dx < \infty$$

et

$$\int_{-\infty}^{\infty} |x^n \Phi(x)|^2 du = o(\mathrm{A}n)^{\frac{n}{\sigma}}.$$

Mais il résulte de la théorie des transformées de Fourier que

$$\int_{-\pi}^{\pi} |f^{(n)}(t)|^2 dt = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} |\Phi(x) x^n|^2 dx,$$

d'où l'on conclut que

$$|f^{(n-1)}(t)| = \left| \int_{-\pi}^{t} f^{(n)}(t)\, dt \right| \leqq \int_{-\pi}^{\pi} |f^{(n)}(t)|\, dt = o(\mathrm{A}n)^{\frac{n}{\sigma}}.$$

On vérifie alors immédiatement que $f(t)$ possède toutes les propriétés précisées.

ÉLASTICITÉ. — *Sur le flambage d'une tige en milieu résistant élastique.* Note [1] de M. **Jean Mandel**, présentée par M. Albert Caquot.

Le flambage d'un système élastique à deux dimensions (passage brusque pour une certaine charge, d'un état d'équilibre interne, unique et stable pour une charge inférieure, à un état d'équilibre nouveau qui rend le précédent instable) peut se ramener à un problème à une dimension, si le système est décomposable en éléments à une seule dimension, identiques et identiquement chargés. En vue d'application à de tels systèmes, où l'interdépendance des différentes parties crée des résistances élastiques aux déformations de chacune d'elles, j'ai étudié le flambage, sous l'action

[1] Séance du 18 mai 1936.

d'une compression F, d'une tige rectiligne, soumise en outre à des résistances aux déplacements transversaux v, proportionnelles à ceux-ci, réparties sur la longueur de la tige, à raison de kv par unité de longueur, et à des couples résistant aux rotations (dv/dx), répartis à raison de $m(dv/dx)$ par unité de longueur. (L'axe des x est la position de la fibre moyenne de la tige avant déformation.)

La relation entre le moment fléchissant et la courbure de la fibre moyenne, dérivée deux fois, donne

$$\text{(1)} \qquad \mathrm{EI}\frac{d^4 v}{dx^4} + (\mathrm{F} - m)\frac{d^2 v}{dx^2} + kv = 0$$

(E, module d'Young; I, moment d'inertie de la section par rapport à son axe neutre).

L'effet des couples résistant aux rotations est donc une simple augmentation de la charge critique F; supposons désormais $m = 0$.

Si l'on pose

$$\left.\begin{array}{ll} \xi = x\left(\dfrac{k}{\mathrm{EI}}\right)^{\frac{1}{4}}, & \text{abscisse réduite} \\ \varphi = \dfrac{\mathrm{F}}{\sqrt{\mathrm{EI}\,k}}, & \text{force réduite} \end{array}\right\} \text{nombres sans dimensions.}$$

L'équation (1) devient

$$\frac{d^4 v}{d\xi^4} + \varphi\frac{d^2 v}{d\xi^2} + v = 0.$$

Sa solution est

$$v = p\cos u\xi + q\cos\frac{\xi}{u} + p_1\sin u\xi + q_1\sin\frac{\xi}{u},$$

u étant une racine (réelle ou imaginaire) de l'équation

$$u^4 - \varphi u^2 + 1 = 0.$$

Les constantes p, q, p_1, q_1 déterminées par les conditions à la limite imposées par les liaisons (quatre équations homogènes), ne sont différentes de o, que s'il existe entre u et λ (demi-longueur *réduite* de la tige), ou encore, puisque $\varphi = u^2 + 1/u^2$, entre φ et λ, une certaine relation

$$f(\varphi, \lambda) = 0$$

qui permet de calculer la charge critique.

Cas particulier. — Les deux extrémités de la tige ne peuvent subir aucun déplacement transversal ($v = 0$), mais peuvent tourner librement ($v'' = 0$).

La relation est

$$u\lambda = n\frac{\pi}{2} \qquad (n \text{ entier}),$$

ou

$$\varphi = n^2\frac{\pi^2}{4\lambda^2} + \frac{4\lambda^2}{n^2\pi^2} \qquad \text{ou encore} \qquad F = \frac{n^2\pi^2 EI}{4l^2} + \frac{4l^2}{n^2\pi^2}k.$$

L'entier n (celui qui donne la plus petite valeur à F) est l'entier le plus rapproché, soit par excès, soit par défaut, de $2/\pi.\lambda$.

La déformation ($v = p\cos u\xi$ si n impair, $v = p_1 \sin u\xi$ si n pair) comporte, dans la longueur de la tige, un nombre de demi-ondes, n, qui dépend de la résistance k (plus exactement du rapport sans dimension $k : EI/l^4 = \lambda^4$, résistance réduite; l est la demi-longueur de la tige).

La fonction $\varphi(\lambda)$ présente une série d'oscillations, correspondant aux valeurs successives de n; toutes ont le même minimum $\varphi = 2$, et leur amplitude décroît (λ croissant) comme $1/n^2$. F tend donc rapidement vers $2\sqrt{EIk}$; au surplus cette valeur en est toujours une limite inférieure, et l'écart est toujours au plus égal à $\pi^2 EI/4l^2$ force qui provoquerait le flambage en l'absence de résistances.

Cas général. — La relation $f(\varphi, \lambda) = 0$ ne peut être résolue par rapport à l'une ou l'autre des variables. On peut néanmoins montrer que :

1° Pour une faible résistance réduite, la charge critique peut se développer sous la forme

$$F = F_0 + \rho k l^2 + \ldots;$$

F_0, charge critique pour une résistance nulle; ρ, nombre dépendant des liaisons.

2° Lorsque la résistance réduite croît, le nombre des sinuosités dans la longueur de la tige, sensiblement $\lambda/2\pi.\sqrt{\varphi + 2}$ croît.

La fonction $\varphi(\lambda)$ présente des oscillations successives, d'amplitude rapidement décroissante. Quelles que soient les liaisons, on connaît une limite inférieure de φ, en considérant sa valeur pour une tige libre (aucune liaison).

3° Lorsque la résistance réduite tend vers l'infini, φ tend vers une limite égale à 2 (liaisons rigides), ou à 1 (pas de liaisons, à une extrémité au moins), ou comprise entre 1 et 2 (liaisons élastiques).

Nous avons appliqué ces considérations au flambage en accordéon d'une enveloppe cylindrique, ainsi qu'au flambage des poutres composées et des pylônes.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Module élastique de certains composés définis intermétalliques*. Note [1] de MM. **Albert Portevin** et **Léon Guillet fils**, présentée par M. Léon Guillet.

A l'encontre de la majorité des propriétés physiques et mécaniques qui éprouvent des variations, souvent considérables, du fait des changements de constitution et de structure, le module élastique apparaît relativement peu affecté par ces changements, soit qu'ils accompagnent les modifications de composition chimique, soit qu'ils résultent de l'effet des traitements thermiques.

C'est ainsi que, d'après les études faites sur divers alliages [2], le module élastique varie linéairement en condition isotherme, en fonction de la composition chimique, méconnaissant en première approximation les modifications de concentration des solutions solides et celles de structure [3]. Le module apparaît donc, ainsi que l'a fait remarquer l'un de nous [4], comme une propriété atomique [5], dont la valeur, ou tout au moins l'ordre de grandeur, peut se déduire, par la règle des mélanges, des valeurs des modules des composants; ceci paraît s'étendre aussi à divers composés minéraux [6].

C'est pour cela d'ailleurs qu'il est si difficile d'élever la valeur du module des métaux par des additions en faibles proportions alors que, par ce moyen joint à l'action des traitements thermiques, on peut obtenir des caractéristiques mécaniques atteignant plusieurs fois la valeur de celles du métal de base (exemple des alliages Fe-C, Al-Cu, Cu-Gl).

Divers auteurs étrangers : Bernal, Dehlinger, Goldschmidt, Hume-Rothery, etc. [7], ont classé les combinaisons mentionnées jusqu'alors

---

(1) Séance du 6 juillet 1936.

(2) A. Portevin et P. Chevenard, *Comptes rendus*, **181**, 1925, p. 716 et 780; *Chimie et Industrie*, **16**, 1926, p. 434; L. Guillet Fils, *Comptes rendus*, **197**, 1933, p. 1321 et **201**, 1935, p. 960.

(3) Par contre, l'analyse des déformations élémentaires montre l'influence possible de la structure (A. Portevin, *Rev. Mét.*, **20**, 1923, p. 49) mais qui statistiquement est un fait de second ordre dans les alliages étudiés expérimentalement.

(4) A. Portevin, *Bull. Soc. Ing. Civils*, **76**, 1923, p. 486.

(5) Ceci est en accord avec les variables du module observées lors du passage par le point de Curie dans des alliages ferromagnétiques.

(6) A. Portevin, *Comptes rendus*, **187**, 1923, p. 634.

(7) Voir A. Portevin, *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, **3**, 1936, p. 1189.

parmi les alliages étudiés en leur assignant un caractère prédominant et distinguent notamment les composés définis métalliques de ceux homopolaires.

Nous avons donc déterminé le module de divers alliages ayant des compositions représentant ou avoisinant celles des composés métalliques mentionnés comme appartenant aux diverses classes ainsi indiquées.

Les modules ont été déterminés, soit par méthode des pendules sympathiques de Le Rolland et Sorin, soit par flexion encastrée, l'encastrement étant réalisé sans effort latéral, en déterminant optiquement la flèche.

Les difficultés rencontrées résultent des propriétés mêmes des combinaisons choisies, surtout celles qui ont le caractère non métallique; elles sont à la fois difficilement usinables et très fragiles, aussi la préparation d'éprouvettes cylindriques par tournage a-t-elle été très délicate.

En outre ces combinaisons présentent souvent des défauts de fonderie, notamment des soufflures : on a contrôlé par radiographie les barreaux coulés et, en outre, on a multiplié les déterminations, craignant la présence de discontinuités. Ces discontinuités ne peuvent d'ailleurs que diminuer le module, de sorte que les valeurs trouvées ne sont éventuellement affectées d'erreurs que par défaut. Nous avons, en outre, contrôlé les modules des métaux composants lorsque les valeurs publiées nous ont paru trop anciennes ou douteuses.

Les résultats les plus typiques sont résumés dans le tableau suivant :

Composition de l'alliage en poids °/₀.	Composé défini correspondant ou voisin.	Valeur du module élastique trouvé expérimentalement (kg/mm²).	Valeur du module d'après la règle des mélanges (kg/mm²).	Écart en valeur absolue.	Écart en °/₀ du module.
Cu = 68,00	$Cu^{31}Sn^{8}$	12400	10300	2100	20
Cu = 84,25	$Cu^{9}Al^{4}$	16600	12600	4600	40
Cu = 18,16	$CuZn^{6}$	12000	8700	3300	40
Cu = 47,22	CuZn	10000	10200	200	2
Ag = 68,00	$Ag^{3}Sb$	6000	6200	200	3
Zn = 82,00	$MgZn^{2}$	7000	7300	300	4

Dans l'ensemble apparaissent deux catégories de composés définis :

1° Ceux dont le module suit approximativement la règle des mélanges, ce sont ceux indiqués comme étant de caractère métallique tel que CuZn, même si ce caractère n'est que partiel comme $Ag^{3}Sb$ et $MgZn^{2}$ classé comme homopolaire métallique par Bernal [1], et $SnMg^{2}$ indiqué comme ionique métallique par le même auteur.

---

(1) *Trans. Farad. Soc.*, 25, 1929, p. 367.

2° Ceux dont le module, contrairement à ce qui avait été constaté jusqu'à présent pour les alliages, dépasse notablement la valeur assignée par la règle des mélanges (comme les valeurs trouvées ne peuvent être erronées que par défaut, ce résultat est hors de doute). Ce sont précisément ceux indiqués comme homopolaires et dont les composés Cu^5Zn^8, Cu^9Al^4 à mailles γ complexes sont le type.

La composition correspondant à la combinaison $CuZn^6$ indiquée par Browniewski (¹) rentrerait dans cette catégorie.

Il y a lieu de rapprocher ces résultats des constatations déjà faites sur les modules de divers composés définis minéraux (²) : ceux ioniques tels que KCl, Co^3Ca, CaF^2 ont un module obéissant à la règle des mélanges alors que Al^2O^3 qui, d'après Grimm et Bragg est homopolaire ou partiellement ionique a un module dépassant notablement la valeur calculée. Malheureusement les propriétés mécaniques, notamment la fragilité de ces corps empêchent pour le moment de mettre à profit la valeur élevée du module ainsi constatée.

SPECTROSCOPIE. — *Nouveaux systèmes de bandes de l'anhydride sélénieux* SeO^2, *du sélénium* Se^2 *et du tellure* Te^2 *dans l'ultraviolet lointain.* Note de M. **Choong Shin-Piaw**, transmise par M. Charles Fabry.

Nous avons fait une étude systématique des spectres d'absorption des vapeurs d'anhydride sélénieux, de sélénium et de tellure dans l'ultraviolet lointain, et nous avons découvert de la sorte plusieurs spectres de bandes nouveaux de ces corps. La région explorée principalement est celle du spectrographe à fluorine, pour l'étude de laquelle nous disposions d'un appareil à prisme d'une dispersion de 18Å/mm vers λ 1840. Pour la région d'absorption accessible au spectrographe dans l'air, c'est-à-dire pour les longueurs d'onde au-dessus de λ 1975, des recherches complémentaires ont été effectuées à l'aide d'un petit appareil en quartz du type Féry, dont la dispersion est de 7 Å/mm vers λ 2000. Enfin, pour les longueurs d'onde plus grandes que λ 2260, les bandes ont été photographiées avec un grand spectrographe ordinaire en quartz, dont la dispersion moyenne, pour la

(¹) Broniewski, Jablonski et Maj, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 411.

(²) A. Portevin, *loc. cit.*

région étudiée est de 4 Å/mm. Le tube d'absorption est un cylindre en silice de 10^{cm} de longueur fermé par deux fenêtres concaves extrêmement minces. Le fond continu nécessaire est fourni par un tube à hydrogène d'une puissance de 900 watts environ.

I. *Nouveau système de bandes de l'anhydride sélénieux* SeO^2. — Comme le laissait prévoir une Note (¹) précédente, nous avons trouvé un troisième système de bandes de SeO^2. Ce système qui apparaît à une température d'environ 200°, s'étend de 2069 à 2195 Å et comprend une dizaine de bandes. Toutes les bandes sont dégradées, comme celles des autres systèmes connus, vers le rouge. L'ensemble des têtes est bien représentable par la formule

$$V = 45554,0 + [558\,v' - 0,5\,v'^2] - [767\,v'' - 12\,v''^2]$$

dans laquelle V désigne comme à l'ordinaire le nombre d'ondes par centimètre de la tête de la bande, v' et v'' les quanta de vibration dans l'état supérieur et dans l'état inférieur.

Incidemment, signalons que le système de bandes qui se trouve dans la région 1 (*loc. cit.*) a été prolongé de λ 2400 à 2200 environ.

II. *Nouveaux systèmes de bandes du sélénium* Se^2. — Le spectre nouveau du sélénium commence à se manifester vers 230°. Il s'étend de 1777 à 1939 Å environ, et comprend une vingtaine de bandes. Ces bandes se groupent en deux systèmes distincts dont le premier (système A) possède des têtes assez nettes, mais les têtes du deuxième système (système B) sont au contraire très diffuses. Toutes les bandes du système A sont dégradées en sens inverse du système principal (²), c'est-à-dire vers le violet. Quant au sens des bandes du système B, il est impossible de le fixer avec certitude étant donné leur caractère diffus. Les têtes de bandes du système A, dont le nombre est de douze, peuvent être représentées approximativement par la formule

$$V = 52340,0 + [203\,v' - 0,6\,v'^2] - [381\,v'' - 0,3\,v''^2]$$

et les centres des bandes du système B par la formule

$$V = 56254,0 - 396\,v'' + 0,2\,v''^2.$$

Les coefficients du terme v'' de ces deux formules sont très voisins, il est donc très probable que l'état inférieur de ces deux systèmes est le même.

(¹) L. Bloch, E. Bloch et Choong Shin-Piaw, *Comptes rendus*, 201, 1935 p. 654.

(²) B. Rosen, *Zeits. Phys.*, 43, 1927, p. 69; Olsson, *Zeits. Phys.*, 90, 1934, p. 138; T.-E. Nevin, *Phil. Mag.*, 20, 1935, p. 347.

Le fait que ces coefficients et celui du système principal sont presque identiques, indique que l'état inférieur des systèmes nouveaux est l'état fondamental de la molécule.

C'est une règle assez générale que la grandeur du coefficient de v' par rapport à celui de v'' dépend du sens de dégradation des bandes, et que celui de v' doit être le plus grand si les bandes sont dégradées vers le violet et *vice versa*. Cependant le système étudié contredit cette règle. Nous avons ici un exemple d'une anomalie qui a déjà été rencontrée dans le cas de S^2 par Wieland, Wehrli et Miescher (¹).

III. *Nouveaux systèmes de bandes du tellure* Te^2. — Le tellure a un spectre d'absorption nouveau entre 1975 et 2495 Å environ. Ce domaine se divise en trois régions très nettes, par l'ordre d'apparition aussi bien que par la distribution d'intensité des bandes. La première région qui se manifeste vers 430°, s'étend de 1975 à 2107 Å et comprend une trentaine de bandes. La deuxième qui correspond à une température plus haute, se termine vers λ 2260 et comprend une vingtaine de bandes. Enfin la troisième région qui n'apparaît qu'à température élevée (vers 640°) possède aussi une trentaine de bandes. Les têtes de bandes nouvelles sont en général assez nettes. Les bandes sont toutes dégradées vers le violet, sauf quelques bandes faibles qui semblent dégradées dans l'autre sens. Avec les dispersions adoptées, aucune bande ne présente de structure de rotation.

La plupart des têtes de la première région peuvent être représentées par la formule

$$\nu = 49567{,}0 + 190v' - 257v'' + 1{,}8v''^2.$$

La constante de vibration qui correspond à l'état inférieur et celle du système principal (²) sont identiques; par conséquent ces deux systèmes ont l'état inférieur en commun. La formule ci-dessus, comme celle du sélénium, viole la règle signalée plus haut, nous avons ainsi un autre exemple d'anomalie.

Les bandes de la deuxième et troisième région sont entremêlés d'une manière assez compliquée. Il ne semble pas possible de les arranger actuellement dans des schémas de vibration.

En résumé, nous avons mis en évidence et étudié qualitativement et quantitativement plusieurs systèmes de bandes d'absorption entièrement nouveaux, appartenant respectivement aux molécules SeO^2, Se^2 et Te^2.

(¹) *Helv. Phys. Acta*, 6, 1933, p. 460.
(²) B. Rosen, *Zeits. Phys.*, 43, 1927, p. 69.

SPECTROSCOPIE. — *Déplacements des membres supérieurs de la série principale du rubidium par des gaz rares.* Note de MM. **Ny Tsi-Ze** et **Ch'en Shang-Yi**, transmise par M. Charles Fabry.

L'effet de pression des gaz étrangers sur les raies spectrales est un problème très étudié expérimentalement et théoriquement. Récemment E. Amaldi et E. Segré (1) ont observé les déplacements des membres supérieurs des séries principales du sodium et du potassium par l'hydrogène, l'azote, l'hélium et l'argon, et Ch. Füchtbauer, P. Schulz et A. Brandt (2) ont étudié le même problème avec les mêmes métaux en utilisant l'hélium, l'argon et le néon. Füchtbauer et ses collaborateurs (3) ont étendu l'étude au cæsium avec le mercure, le xénon et le krypton et des hydrocarbures. Nous nous sommes proposés d'étudier les déplacements des raies d'absorption du rubidium par l'hélium, le néon et l'argon.

Le tube d'absorption qui doit supporter un bon vide et en même temps des pressions élevées est en acier de $2^{cm},6$ de diamètre intérieur et de 120^{cm} de longueur, portant aux deux extrémités deux fenêtres de quartz. Une grande partie du tube est chauffée électriquement au moyen de fils de nickel-chrome qui sont enroulés de telle façon qu'une température uniforme soit réalisée sur une longueur de 40^{cm}. Au delà de la partie centrale la température décroît brusquement, les deux bouts du tube étant refroidis par une circulation d'eau. La température uniforme au centre du tube était d'environ 575 degrés absolus. Comme source lumineuse nous avons employé l'arc à charbon très pur et, comme appareil dispersif, le spectrographe E_1 de Hilger à optique de quartz.

Nous avons fait des mesures aux diverses pressions des gaz étrangers qui étaient tous spectroscopiquement purs. Les pressions maxima utilisées dans nos expériences étaient $12^{atm},75$ pour l'hélium, $13^{atm},59$ pour le néon et $7^{atm},12$ pour l'argon. Sous l'influence de l'hélium et du néon, les raies principales du rubidium se déplacent vers le côté de courtes longueurs d'onde, tandis que sous l'influence de l'argon, elles se déplacent vers le côté de grandes longueurs d'onde. Le déplacement par l'hélium augmente d'une

(1) *Nature*, 133, 1934, p. 141; *Nuovo Cimento*, 11, 1934, p. 145.

(2) *Z. für Physik*, 90, 1934, p. 403.

(3) Ch. Füchtbauer et F. Gossler, *Z. Physik*, 93, 1935, p. 648; Ch. Füchtbauer et H. J. Reimers, *ibid.*, 95, 1935, p. 1, et 97, 1935, p. 1.

raie à la suivante, atteint un maximum faible à la raie 5S-12P et tend, à partir de la raie 5S-18P, vers une valeur constante qui est de 37,2 cm^{-1} sous $12^{atm},75$ à la température de 570° K. Les déplacements par le néon et l'argon augmentent continuellement quand on s'élève dans la série, et tendent vers une valeur constante de 0,43 cm^{-1} sous $8^{atm},07$ de néon à la température 590° K et de 33,4 cm^{-1} sous $7^{atm},12$ d'argon à 563° K.

D'après une théorie de Fermi [1], le déplacement des termes élevés d'une série sous l'influence de la pression peut être décomposé en deux parties, dont l'une Δ_ε est liée à la polarisation des atomes perturbateurs dans le champ électrique du corps de l'atome de la vapeur absorbante et l'autre Δ_σ à la section efficace σ des gaz à l'égard des électrons très lents. De nos mesures des déplacements des raies du rubidium, nous déduisons pour sections efficaces des atomes contenus dans un centimètre cube sous une pression d'un millimètre de mercure $15^{cm^2},5$ pour l'hélium, $23^{cm^2},7$ pour l'argon et $0^{cm^2},24$ pour le néon, en bon accord avec les résultats obtenus dans les expériences faites avec le sodium et le potassium. Les deux premières valeurs concordent avec des mesures directes de Wahlin [2] sur des électrons de 0,03 volt. Nous confirmons ainsi que le déplacement des membres élevés de la série tend vers une limite qui ne dépend que du gaz perturbateur et non de la vapeur absorbante du métal.

Il est cependant à remarquer que pour le néon, la partie Δ_σ, qui est du même ordre que Δ_ε, n'est proportionnelle à la concentration que jusqu'à la densité 4 prise par rapport au même gaz dans les conditions normales. Au-dessus de cette densité elle augmente beaucoup plus vite que la loi linéaire théorique ne l'indique. Ceci a lieu aussi pour l'hélium au-dessus de la densité relative 5,5.

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *Application de l'optique électronique à la photographie.* Note [3] de M. **André Lallemand**, présentée par M. Ernest Esclangon.

L'effet photoélectrique, même pour un éclairement très faible, est pratiquement instantané. Les photoélectrons libérés peuvent être accélérés dans un champ électrique et acquérir ainsi une énergie très grande; énergie

(1) *Nuovo Cimento*, **11**, 1934, p. 157.
(2) *Phys. Rev.* **37**, 1931, p. 260.
(3) Séance du 6 juillet 1936.

qui pourra être utilisée à impressionner une plaque photographique. On aura réalisé une amplification de l'énergie lumineuse disponible et, en définitive, augmenté la sensibilité de la plaque photographique; ce qui peut avoir en astrophysique, en particulier, un intérêt remarquable (photographie et spectrographie).

Pour pouvoir tirer parti de l'accélération des électrons, il faut pouvoir faire converger en un même point de la plaque tous les électrons émis par un point de la photocathode. Non seulement l'optique électronique permet cette correspondance, mais il est possible d'obtenir avec des lentilles électriques ou magnétiques une véritable image de la photocathode sur la plaque photographique.

Le dispositif que j'ai réalisé, en vue d'étudier les résultats obtenus sur la plaque photographique, se compose : d'une cathode photosensible au potassium (de forme circulaire et de 8^{cm} de diamètre), d'un écran fluorescent au sulfure de zinc, situé à 35^{cm} de la photocathode et qui permet de voir directement l'image électronique; on peut substituer à cet écran une plaque photographique. L'appareil est entièrement en verre, l'optique électronique est constituée d'une part à l'aide d'une lentille électrique obtenue par une disposition convenable des argentures à l'intérieur du tube, d'autre part d'une lentille magnétique (bobine plate de 10^{cm} de diamètre parcourue par un courant de 0,5 A environ); elle permet la mise au point très exacte de l'image électronique. L'appareil comporte tous les rodages nécessaires à l'introduction et l'échange des plaques.

J'ai obtenu ainsi d'excellentes images électroniques. Avec un potentiel accélérateur de 6000 volts, la brillance du sulfure de zinc est du même ordre de grandeur que celle de la région illuminée de la photocathode. Comme la brillance du sulfure de zinc augmente très rapidement avec la vitesse des électrons et qu'il est possible d'utiliser des potentiels accélérateurs supérieurs à 6000 volts, on peut donc réaliser un dispositif dont le rendement lumineux ne soit pas limité comme celui d'un système optique.

Le montage que j'ai réalisé est aussi simple que possible, mais on peut très vraisemblablement en augmenter encore l'efficacité en recevant les électrons accélérés, non directement sur la plaque photographique, mais sur une surface capable de *multiplier* les électrons [1]; on pourra reformer l'image électronique de cette surface et utiliser de nouveau cette image.

---

[1] Zworykin, *Onde électrique*, 15, 1936 p. 265.

RAYONNEMENT COSMIQUE. — *Sur une corrélation possible entre l'intensité du rayonnement cosmique et la vitesse de certaines réactions chimiques.* Note [1] de M. **Jean Reboul**, présentée par M. Aimé Cotton.

Dans une Note précédente [2] il a été fait l'hypothèse que la formation d'eau oxygénée à l'air humide en présence de métaux comme le zinc, le magnésium ou le cadmium était facilitée par l'action d'un rayonnement très absorbable émis par tous les métaux. L'étude électrométrique de ce dernier, et notamment l'action exercée sur son émission par des écrans de plomb, montre qu'il faut le considérer, au moins en partie, comme un rayonnement secondaire excité par l'action du rayonnement cosmique. Il en résulte que la quantité d'eau oxygénée produite n'est peut-être pas la même quand les corps réagissants sont à l'extérieur ou à l'intérieur d'un écran de plomb suffisamment épais; par suite l'action exercée à distance par ces métaux sur la plaque photographique devrait être plus prononcée à l'extérieur d'un pareil écran qu'à son intérieur.

I. Les expériences, faciles à réaliser, sont conduites de la manière suivante. Après avoir nettoyé une lame de métal, on la place sur une plaque sensible, dont on la sépare par une lamelle de mica ($0^{mm},2$ d'épaisseur) portant une fenêtre qui découvre seulement une moitié de la plaque, on laisse agir pendant un temps déterminé à l'extérieur de tout écran.

On nettoie ensuite à nouveau la même lame métallique et en faisant tourner de 180° dans son plan la lamelle de mica interposée, on laisse agir pendant le même temps sur l'autre moitié de la plaque, mais en plaçant cette fois-ci l'ensemble à l'intérieur d'un écran de plomb dont les parois ont une vingtaine de centimètres d'épaisseur. On obtient ainsi des impressions sur deux plages juxtaposées, dont il est facile de comparer les opacités sans que l'on puisse faire de critiques quant à l'identité des émulsions ou des conditions de développement.

Exemples de résultats obtenus :

	Impression obtenue		Fond de plaque.
	avec écran.	sans écran.	
Expérience 1. — Métal employé : zinc. Pose : 6 heures.			
Densité	1,75	1,85	0,30
Expérience 2. — Métal employé : cadmium. Pose : 21 heures.			
Densité	0,80	0,83	0,51

[1] Séance du 15 juillet 1936.

[2] Jean Reboul, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1920.

Répétée 12 fois dans des conditions semblables, l'expérience a donné 8 résultats positifs, 2 cas douteux et 2 échecs; ces derniers peuvent tenir à l'impossibilité de réaliser des nettoyages identiques d'une même lame.

II. Dans le même ordre d'idées, des expériences ont été faites pour comparer les actions photographiques de ces mêmes métaux, quand on dispose l'expérience soit au sommet d'une tour d'une vingtaine de mètres de hauteur, soit au fond d'une cave de plusieurs mètres de profondeur. Les expériences étaient conduites comme il est indiqué dans le paragraphe précédent.

Exemples de résultats obtenus.

	Impression obtenue.		Fond de plaque.	Température moyenne.	
	Tour.	Cave.		Tour.	Cave.
Expérience 1. — Métal employé : magnésium. Pose : 24 heures.					
Densité....	1,93	1,91	0,59	16°,5	17°
Expérience 2. — Métal employé : cadmium. Pose : 48 heures.					
Densité....	1,84	1,69	0,77	18°	17°

Répétée 8 fois avec une lame de zinc dans des conditions analogues l'expérience n'a donné que des résultats positifs.

Il semble donc bien qu'un amoindrissement de l'action du rayonnement cosmique soit accompagné d'une diminution de l'impression photographique; si celle-ci est due, comme il semble, à la formation d'eau oxygénée, les expériences qui précèdent donnent des exemples de la corrélation qui peut exister entre l'intensité du rayonnement cosmique et la vitesse de certaines réactions chimiques.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Analyse des gerbes de rayons cosmiques par l'utilisation de leur divergence.* Note de M. **Pierre Auger** et de Mme **Grivet-Meyer**, présentée par M. Jean Perrin.

I. Les *gerbes* produites par les rayons cosmiques dans la matière sont composées de particules divergeant à partir d'un ou plusieurs centres. L'appareil détecteur généralement utilisé (Rossi) est formé d'un groupe de trois ou quatre compteurs de Geiger travaillant en coïncidence et dont les axes sont parallèles et non dans un même plan : il faut alors plusieurs trajectoires ionisantes simultanées (*cohérentes*) pour enregistrer une impul-

sion. Des écrans de plomb placés immédiatement au-dessus d'un tel système produisent de nombreuses gerbes; si on les éloigne verticalement le nombre des gerbes enregistrées décroît, à cause de la divergence des trajectoires (Rossi). Il nous a semblé qu'on pouvait baser une méthode d'analyse des effets secondaires des rayons cosmiques sur cet effet de *décohérence* des gerbes par la distance.

II. Nous avons d'abord étudié la cohérence des gerbes produites par des écrans de plomb horizontaux de grandes dimensions ($100 \times 150 \times 1^{cm},6$).

Le système détecteur était formé de trois compteurs de 28^{cm} de long et 27^{mm} de diamètre utile, et pouvait être placé à différentes distances au-dessous des écrans.

L'appareil à l'air libre compte 0,3 choc par minute. En le plaçant immédiatement sous les écrans, il donne 0,85 par minute. Ce nombre décroît lorsqu'on descend l'appareil, d'abord lentement jusqu'à 20^{cm}, puis assez vite pour atteindre 0,5 par minute, lorsque le centre du système de compteurs est à 30^{cm} au-dessous du plomb; au delà de cette distance, la diminution devient très lente.

On peut expliquer cela en remarquant qu'il faut au moins deux rayons ionisants pour déclencher le système, et que si le nombre des coïncidences décroît vers 20^{cm} de distance, c'est que l'écart angulaire moyen de deux rayons de gerbe est tel qu'à cette distance l'angle solide utile présenté par l'appareil a peu de chance de contenir deux trajectoires. La longueur des compteurs pouvant rendre l'effet de la distance moins net, nous avons fait les mêmes mesures avec des compteurs plus courts (10^{cm}).

III. Les résultats ci-dessus montrent qu'à 30^{cm} de distance avec le système de compteurs employés, la décohérence est déjà assez complète. Nous avons alors remplacé les écrans plans producteurs de gerbes par des écrans demi-cylindriques, formant une voûte au-dessus des compteurs. Pour l'écran proche, la voûte avait 50^{cm} de long et 6^{cm} de rayon; pour l'écran éloigné, 150^{cm} de long et 30^{cm} de rayon. L'épaisseur du plomb restant de $1^{cm},6$. L'effet de ces deux écrans est très différent, comme on le voit dans le tableau suivant, montrant que les gerbes produites dans la grande voûte ne sont plus efficaces à 30^{cm} de distance, à cause de leur divergence.

	Sans écran.	Écran proche.	Écran éloigné (30^{cm}).
Compteurs longs (écrans plans)	0,3	0,85	0,5
» (écrans en voûte)	0,3	1,62	0,6
Compteurs courts (écrans en voûte)	0,08	0,30	0,13

IV. On voit de suite le parti que l'on peut tirer de cette méthode pour séparer les deux effets antagonistes de tous les écrans : production de gerbes, absorption des rayonnements producteurs de gerbes et des gerbes elles-mêmes. Ainsi, une petite voûte de 10^{mm} d'épaisseur donne avec le système de compteurs longs 1,55 choc par minute. Si l'on ajoute à cette petite voûte un supplément de 8^{mm} de plomb, on a 1,6 choc par minute. Si ce supplément est placé. non pas sur la petite voûte, mais sous forme d'une grande voûte de 30^{cm} de rayon, et de la même épaisseur, on n'a plus que 0,9 choc par minute. Dans ce dernier cas, seule l'absorption des rayons producteurs de gerbes se fait sentir, tandis que sur la petite voûte, le plomb ajoute de nouvelles gerbes efficaces en même temps qu'il absorbe.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des hydrates salins*. Note [1] de MM. **René Dubrisay** et **Jacques Lefol**, présentée par M. Henry Le Chatelier.

Nous avons indiqué [2] la possibilité d'étudier les hydrates salins par un procédé consistant à placer, dans les dessicateurs, un poids connu du corps, en présence de solutions d'acide sulfurique et d'eau, de façon à réaliser une atmosphère d'état hygrométrique précis.

En déterminant par pesées successives l'augmentation, la diminution ou l'invariabilité du poids de la matière, nous avons pu fixer : d'une part, la composition; d'autre part (approximativement tout au moins), la tension de décomposition des divers hydrates. Le seul inconvénient de cette méthode est son extrême lenteur.

Nous l'avons accélérée, grâce à l'emploi de pesons à lecture directe qui existent maintenant dans le commerce et qui permettent d'évaluer à $0^{mg},5$ près, des poids de l'ordre de 200^{mg}.

Sur le plateau d'un semblable peson, une certaine quantité de matière est disposée en présence d'une solution d'acide sulfurique; le tout est recouvert d'une cloche dans laquelle le vide est obtenu par une pompe à palettes. Les équilibres s'établissent plus rapidement et les opérations décrites plus haut sont grandement facilitées. D'autre part, nous avons tiré des indi-

(1) Séance du 15 juin 1936.

(2) *Comptes rendus*, **199**, 1934, p. 1412.

cations intéressantes de l'aspect des courbes de déshydratation ou de réhydratation des corps en fonction du temps.

La figure 1 représente la déshydratation du sulfate de cuivre en présence d'anhydride phosphorique sous une pression de 8mm de mercure. Parti du sulfate à $5H^2O$, auquel nous avons ajouté un excès d'eau de façon à obtenir un ensemble contenant $8,6H^2O$ pour une molécule de sulfate anhydre, nous avons constaté, sur la courbe, une brisure très nette correspondant à l'hydrate à $5H^2O$, qui tend ensuite vers l'hydrate à $1H^2O$ sans qu'il se manifeste aucun autre accident.

Si, au lieu d'opérer sous la cloche en présence d'anhydride phosphorique, on place une solution sulfurique correspondant à une tension de vapeur

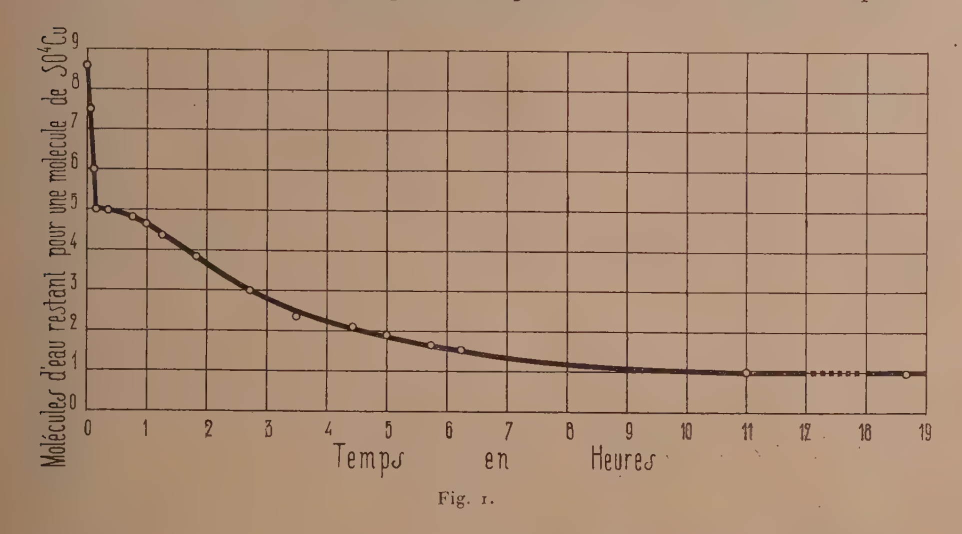


Fig. 1.

d'eau de 0mm,85 ([1]), l'aspect de la courbe de déshydratation est différent (*fig.* 2) le phénomène ne se déclanche qu'au bout de 3 jours, puis la déshydratation se poursuit lentement, et à partir du dixième jour d'expérience, le poids est constant. La quantité d'eau restant correspond à l'hydrate à $3H^2O$ signalé par Magnier de la Source ([2]), Lescœur ([3]) et Foote ([4]).

([1]) Solution à 73, 13 pour 100 de SO^4H^2.
([2]) *Comptes rendus*, **83**, 1876, p. 899.
([3]) *Comptes rendus*, **102**, 1886, p. 1466 et **103**, 1886. p. 1260.
([4]) *J. Am. Chem. Soc.*, **37**, 1915, p. 288.

L'hydrate à $3H^2O$, transporté dans le vide sur l'anhydride phosphorique, ne commence à se déshydrater qu'après une journée; il se transforme lentement en hydrate à $1H^2O$ (¹).

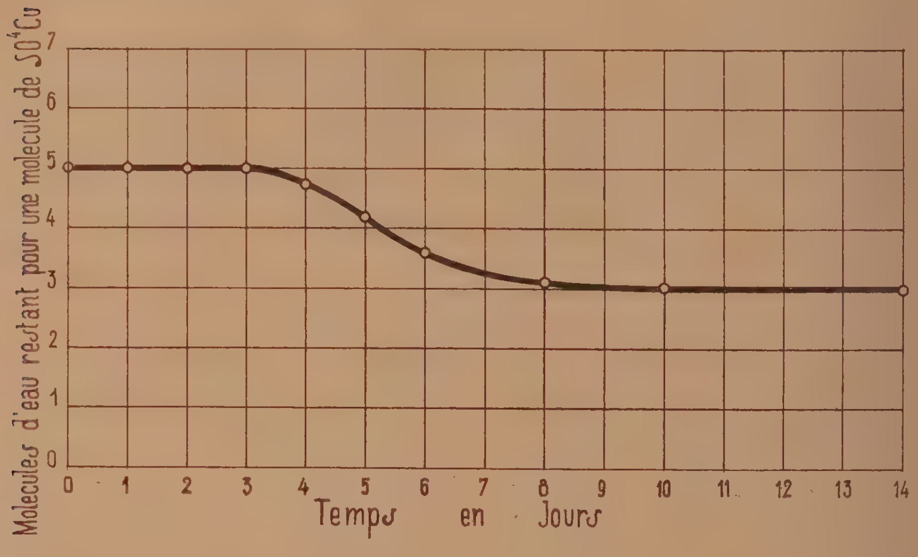


Fig. 2.

Nous avons également tracé des courbes de réhydratation. En opérant en présence d'une solution d'acide sulfurique donnant une tension de vapeur d'eau de $14^{mm},5$ nous avons obtenu l'hydrate à $5H^2O$, que l'on parte du sulfate à $1H^2O$ ou du sulfate anhydre. Dans ce dernier cas, nous n'avons observé sur la courbe aucun accident correspondant au sulfate à $1H^2O$.

PHYSICOCHIMIE. — *Chaleurs de mélange des acides sulfurique et nitrique anhydres.* Note de M. **René Dalmon**, transmise par M. Charles Fabry.

Parallèlement à d'autres études d'ordre spectrographique sur les mélanges sulfonitriques nous avons déterminé les chaleurs de mélange des acides sulfurique et nitrique anhydres.

(¹) Nous avons d'ailleurs mis en évidence l'existence de cet hydrate à 3^{mol} d'eau par la méthode du dessiccateur; il ne se décompose pas dans des atmosphères dont l'humidité correspond à une pression de vapeur d'eau de $2^{mm},5$.

Les acides sont obtenus par distillation d'acides commerciaux. L'acide nitrique a un titre toujours très voisin de 100 (à 0,2 pour 100 près). L'acide sulfurique distillé titre 97 pour 100 environ, son titre est ajusté à 100 pour 100 par addition d'anhydride sulfurique pur.

L'appareillage est composé de deux vases de Dewar dont le premier forme le calorimètre à réaction et le second le calorimètre de comparaison. Chacun d'eux est pourvu d'un thermomètre au 1/50 de degré et d'une résistance chauffante qui sert en même temps d'agitateur. Ces deux résistances sont identiques.

Le calorimètre de comparaison contient un liquide de chaleur spécifique voisine du sulfonitrique formé (acide sulfurique étendu). La valeur en eau, C, de ce calorimètre est calculée en faisant passer un courant d'intensité connue pendant un temps connu; on mesure l'élévation de température produite et l'on en déduit C.

On opère le mélange dans le calorimètre à réaction et on lit l'élévation de température θ qu'il produit. Puis on envoie un courant dans les deux résistances placées en série; son intensité et sa durée de passage sont tels qu'ils produisent dans le calorimètre à réaction une élévation de température voisine de celle produite par la réaction. Soient θ_1 et θ_2 les élévations de température du calorimètre à réaction et du calorimètre de comparaison.

Si C′ est la valeur en eau du calorimètre à réaction, on a :

$$C'\theta_1 = C\theta_2 \quad \text{d'où} \quad C' = C\frac{\theta_2}{\theta_1}.$$

La chaleur de mélange Q est alors

$$Q = C\frac{\theta_2}{\theta_1}\cdot\theta.$$

On a opéré en ajoutant des quantités successives d'acide azotique à une même masse d'acide sulfurique. Le sulfonitrique formé était repris et servait de départ à l'opération suivante. On a été obligé de suivre cette méthode bien qu'elle implique une addition d'erreurs, en raison des grandes quantités de chaleur dégagées. On a déterminé ainsi les chaleurs dégagées par des additions successives d'acide nitrique à 100^g d'acide sulfurique. Puis on a ramené ces chaleurs à 100^g de mélange et c'est sous cette forme que les résultats sont présentés.

Poids de H^2SO^4.	Poids de HNO^3 ajouté.	Quantités de chaleur (en calories).	Poids de H^2SO^4.	Poids de HNO^3 ajouté.	Quantités de chaleur (en calories).
99,03	0,97	154	84	16	1375
97,93	2,07	300	77	23	1445
96,95	3,05	430	72,4	27,6	1480
95,95	4,05	555	63,3	36,7	1500
94,95	5,05	680	56	44	1495
93,97	6,03	810	50,3	49,7	1460
92,9	7,1	920	38,3	61,7	1340
91,75	8,25	1040	25,8	74,2	1170
89,95	10,05	1185	13,5	86,5	800
87,5	12,5	1300	6,5	93,5	480

Si l'on construit la courbe des quantités de chaleur dégagées en fonction du pourcentage d'acide nitrique, on constate que les huit premiers points sont alignés; il y a donc proportionnalité des quantités de chaleur aux quantités d'acide nitrique ajoutées. D'autre part (¹) J. Chédin, par la spectrophotographie Raman, a déterminé les quantités d'anhydride nitrique qui sont présentes dans les sulfonitriques anhydres. La courbe qu'il a obtenue a tout à fait la même allure que la nôtre. Les quantités de chaleur dégagées sont donc en liaison étroite avec les quantités d'anhydride nitrique formées dans le mélange.

CHIMIE COLLOÏDALE. — *Adsorption de protéides. Recherches sur la sérumalbumine de cheval.* Note (²) de Mlle **Valérie Deutsch**, présentée par M. Georges Urbain.

Poursuivant les recherches sur l'adsorption de protéides (³), nous avons étudié l'influence de sels et de la concentration des ions hydrogènes sur l'adsorption de la sérumalbumine de cheval par le kaolin.

La sérumalbumine de cheval, préparée d'après Hofmeister (⁴), dissoute dans l'eau, dialysée et ensuite électrodialysée suivant la méthode indiquée

(¹) *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 1067.

(²) Séance du 15 juillet 1936.

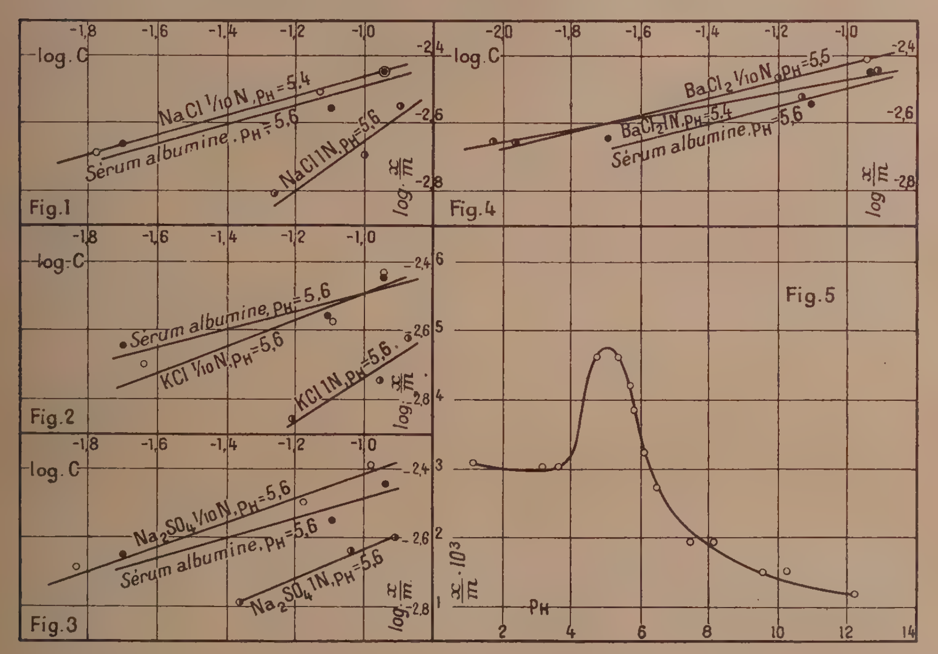
(³) M. Paić et V. Deutsch, *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 1283 et 1514; V. Deutsch, *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 182.

(⁴) Voir Ettisch et Schulz, *Biochem. Ztschr.*, **265**, 1933, p. 338.

par Ettisch et Loureiro [1], donnait une solution contenant $0^{g},154$ d'azote dans 100^{cm^3}. Le pH de cette solution était 5,6.

Nous avons d'abord étudié l'influence de sels, en concentration 0,1 ou 1 N, sur l'adsorption de la sérumalbumine. La technique utilisée pour établir les isothermes d'adsorption a été celle que nous avons décrite et appliquée dans les recherches antérieures. Les isothermes obtenus, représentés sur les figures 1 à 4 en coordonnées logarithmiques, sont en première approximation des droites. Sur toutes les figures, les cercles pleins se rapportent aux isothermes d'adsorption de la solution de sérumalbumine pure. Pour cette solution les constantes, correspondant à l'équation de Freundlich, sont : $\alpha = 0,0062$ et $1/n = 0,28$.

Le chlorure de sodium (*fig.* 1) diminue l'adsorption de la sérumalbu-



mine seulement en concentration 1 N. Le coefficient angulaire de l'isotherme qui, en présence de NaCl O, 1 N reste identique à celui de la solution de sérumalbumine pure, devient plus grand en présence de ce sel en concentration 1 N. Le chlorure de potassium (*fig.* 2), en concentration

[1] ETTISCH et LOUREIRO, *Biochem. Ztschr.*, 266, 1933, p. 422.

O.1 N, se comporte, dans les limites des erreurs d'expérience, comme le chlorure de sodium. Par contre, en concentration 1 N, il diminue l'adsorption davantage. Le chlorure de baryum (*fig.* 4) augmente l'adsorption de la sérumalbumine. Cette augmentation est plus grande pour la concentration O.1 N que pour la concentration 1 N. En même temps, les coefficients angulaires des isothermes sont inférieurs à celui de la solution de sérumalbumine pure. Le sulfate de sodium (*fig.* 3), qui en concentration O.1 N augmente légèrement l'adsorption de la sérumalbumine, la diminue en concentration 1 N. Les coefficients angulaires, en présence de Na^2SO^4, sont supérieurs à celui de la solution de sérumalbumine pure.

Le pH de la solution de sérumalbumine après addition des sels mentionnés, comme le montrent les valeurs marquées sur chaque isotherme, restant pratiquement constant, nous sommes conduits à admettre que les variations d'adsorption sont dues à l'influence de ces sels.

Afin d'étudier l'influence de la concentration des ions hydrogènes sur l'adsorption de la sérumalbumine par le kaolin, nous avons suivi le même procédé, utilisé dans un travail antérieur, fait en collaboration avec M. Paić. 2^{cm^3} de la solution de sérumalbumine pure ont été additionnés de $0^g,5$ de kaolin. La réaction de ces solutions a été ajustée en ajoutant de la soude ou de l'acide chlorhydrique. Les valeurs obtenues pour x/m, en fonction du pH, sont représentées sur la figure 5. On constate une variation de l'adsorption sous l'influence du pH avec un maximum à pH = 5,1 et un minimum à pH = 3,4.

Les recherches concernant l'influence de sels sur l'adsorption de la sérumalbumine de cheval par le kaolin, montrent qu'il faut distinguer : 1° entre les sels qui sont sans influence sur l'adsorption de la sérumalbumine, ou l'augmentent en basse concentration tout en la diminuant en forte concentration, et 2° les sels qui dans les deux concentrations examinées, augmentent l'adsorption. Les cations Na^+ et K^+, et l'anion SO_4^{--} appartiennent au premier groupe, cependant que le cation Ba^{++} appartient au deuxième groupe.

En outre l'examen de l'influence de la concentration des ions hydrogène sur l'adsorption de la sérumalbumine de cheval par le kaolin permet de constater le rôle important du pH. Le maximum d'adsorption coïncide presque avec le point isoélectrique de la sérumalbumine.

CHIMIE MINÉRALE. — *Diagramme de solidification et conductivité électrique des alliages potassium-cæsium.* Note [1] de M. E. Rinck, présentée par M. Georges Urbain.

Poursuivant notre travail sur les métaux alcalins, nous avons étudié les alliages potassium-cæsium de façon analogue à celle décrite antérieurement [2].

Du potassium pur était obtenu par double distillation du métal du commerce, son point de fusion était de 63°,6C.

Le cæsium était préparé à partir de son chlorure par le procédé Hackspill, il fondait à 28°,4C.

Diagramme de solidification. — Les résultats obtenus par analyse thermique ont permis de tracer le diagramme de solidification reproduit dans la figure 1. Il met en évidence que le potassium et le cæsium forment une série ininterrompue de solutions solides. Le liquidus et le solidus présentent un minimum accentué à — 37°,5C. pour un mélange équimoléculaire des deux métaux, c'est-à-dire correspondant exactement à la composition K + Cs.

Par analogie avec Na^2Cs, nous avons cherché à mettre en évidence la combinaison K^2Cs par des essais multiples. La plupart de ces mélanges ont été maintenus à des températures inférieures à — 20° C. pendant 24 heures et davantage, mais aucune des courbes d'échauffement n'a montré trace de la combinaison recherchée.

Conductivité électrique. — L'analyse thermique ne permet pas de discerner si l'eutectique K + Cs correspond à la combinaison définie KCs ou à un simple mélange. Le même problème s'était déjà posé lors de l'étude des alliages potassium-rubidium [3], où il pouvait être résolu par l'étude métallographique de l'alliage. Ne pouvant plus appliquer cette méthode aux alliages potassium-cæsium beaucoup plus fusibles, nous avons mesuré leur conductivité électrique en fonction de la température et de la composition.

A cet effet nous avons adapté à notre appareil décrit antérieurement (*loc. cit.*) un tube portant 4 contacts en platine, dans lequel on fait couler le métal maintenu dans le vide. Tout l'appareil étant alors placé dans un bain

(1) Séance du 15 juillet 1936.

(2) E. Rinck, *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 49.

(3) E. Rinck, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1205.

à température uniforme, on détermine la résistivité de l'alliage en fonction de la température par comparaison avec une résistance étalon. Les résultats présentés sous forme d'une courbe conductivité-température, permettent de déterminer avec toute la précision voulue, les températures de solidification commençante et finissante de l'alliage.

Par ce moyen nous avons pu contrôler et confirmer la plupart des données obtenues par analyse thermique.

Dans la figure 2 nous avons reproduit l'isotherme — 39°C de la conductivité en fonction de la composition des alliages potassium-cæsium. On constate que pour la composition K + Cs, la conductivité est minimum. L'eutectique de composition K + Cs est donc constitué par un simple mélange de potassium et de cæsium.

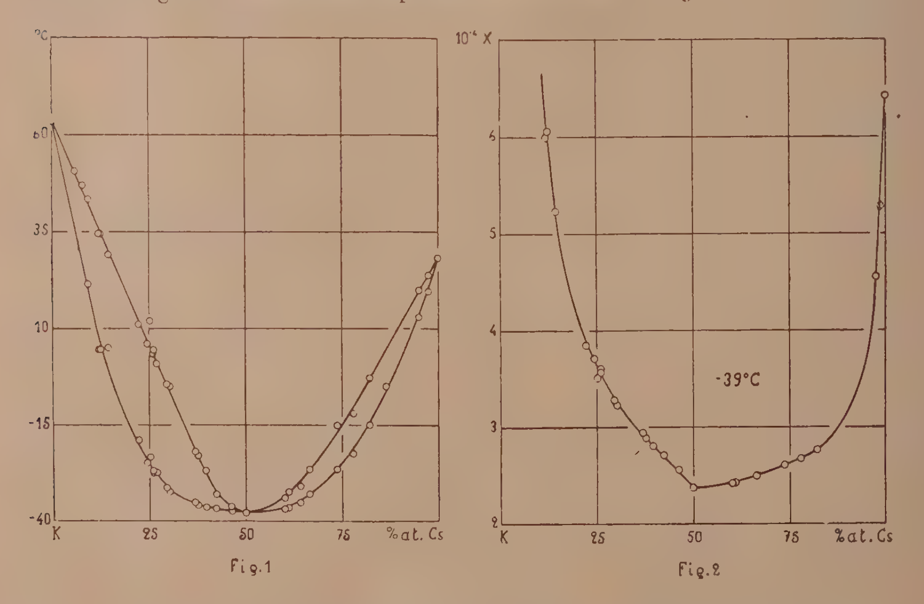


Fig. 1 Fig. 2

Remarque. — Cette étude était sensiblement terminée lorsque nous avons eu connaissance du travail de Goria sur le diagramme de solidification des alliages K — Cs (¹). La forme générale du diagramme publié par cet auteur est semblable à celle de la figure 1, mais il y a lieu de noter la forte différence pour le point de fusion du mélange eutectique. Goria a trouvé — 45°C et indique que « ce corps est le composé métallique ayant

(¹) Goria, *Gazz. Chim. Ital.*, 65, 1935, p. 1226.

le point de fusion le plus bas ». Ce savant n'a pas estimé indispensable d'opérer dans un vide rigoureux et s'est contenté de manipuler les métaux alcalins dans une atmosphère inerte. Dans ces conditions une altération, notamment du cæsium fondu, nous paraît difficile à éviter, ce qui, d'après les travaux de Rengade, expliquerait l'abaissement des points de fusion des mélanges riches en cæsium.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Les deux formes du pentachlorure de phosphore.* Note [1] de MM. **Henri Moureu**, **Michel Magat**, **Georges Wetroff**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les études que nous poursuivons [2] en vue de déterminer la constitution des halogénures du type AX^5 nous ont amenés à constater chez l'un d'entre eux, le pentachlorure de phosphore, des anomalies qui éclairent d'un jour nouveau la structure de ce composé.

Lorsqu'on chauffe lentement, à l'intérieur d'un thermostat, du pentachlorure de phosphore, sous sa propre tension de vapeur, dans une ampoule scellée munie d'un dispositif permettant de connaître à chaque instant la température exacte de la masse en expérience, on voit la substance fondre normalement, en apparence, à 159°-160°,5. Le palier de fusion s'étale toujours sur 1°,5 environ, malgré la pureté du corps employé, et la température s'élève rapidement alors qu'il reste encore un tiers environ du composé à l'état solide.

Si on laisse ensuite refroidir lentement la masse liquide, dans des conditions expérimentales comparables aux précédentes, on s'aperçoit que le phénomène observé à la fusion n'est pas réversible. Il n'y a pourtant pas de surfusion importante, puisque l'on voit se former de nombreux cristaux dès 157°, mais sans que leur apparition provoque en ce point une remontée ou le moindre arrêt du thermomètre; le palier de température s'établit toujours plus bas, entre 148° et 154° au maximum, suivant la vitesse de refroidissement.

On peut reproduire indéfiniment cette succession de paliers de fusion et de cristallisation, décalés l'un par rapport à l'autre dans l'échelle des tem-

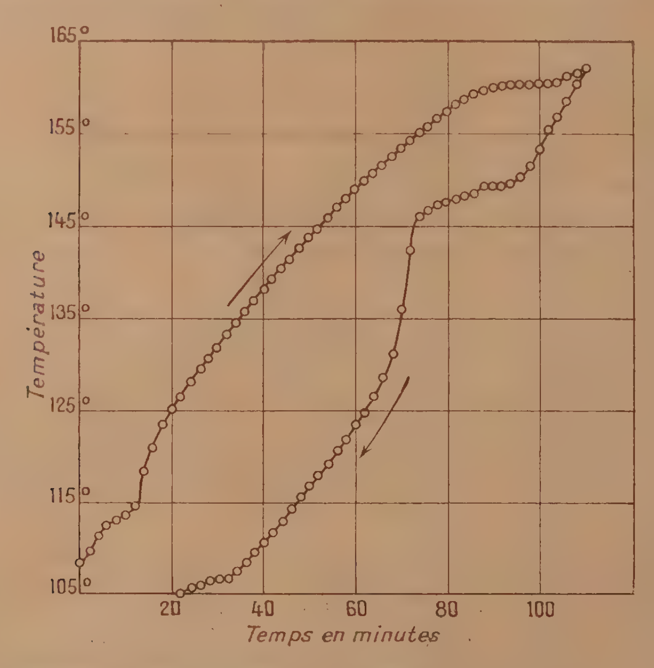
---

(1) Séance du 15 juillet 1936.

(2) H. Moureu et P. Rocquet, *Comptes rendus*, **201**, 1935, p. 144; H. Moureu, *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 314.

pératures, sans abaisser pour cela le point où l'on observe le passage de l'état solide à l'état liquide, ni modifier celui où le liquide disparaît entièrement. Ce curieux phénomène se traduit par un graphique rappelant les courbes d'hystérésis, sans que lui-même soit influencé par les phénomènes annexes qui se manifestent dans le solide à température plus basse, et que nous nous bornons pour le moment à signaler (on observe en effet à la montée comme à la descente un court palier vers 110°).

Il est possible d'ailleurs d'observer un phénomène sensiblement réver-



sible à la fusion à la condition toutefois que celle-ci ne soit que partielle, et que l'on provoque ensuite un refroidissement lent du liquide en présence d'une importante quantité de solide; le palier de cristallisation s'établit alors à quelques dixièmes de degré au-dessous de 159°.

Le phénomène qui vient d'être décrit dans ses grandes lignes ne paraît pas être explicable de façon complète et satisfaisante en attribuant uniquement au pentachlorure de phosphore fondu une vitesse très faible de cristallisation. L'interprétation que nous proposons, dans l'état actuel de nos connaissances, est que, dans le cas de ce composé, le passage de l'état solide à l'état liquide, ou le passage inverse, ne sont pas seulement des

phénomènes purement physiques de changement d'état; ils doivent être l'un et l'autre accompagnés de modifications de structure moléculaire dont les vitesses de transformation réciproque possèdent chacune une valeur limitée et différente de l'autre.

Le point de 160°, au voisinage duquel on assiste à la fusion du pentachlorure solide, paraît donc manifester la superposition d'un double phénomène de fusion et de transformation. Nous avons vérifié qu'au-dessous de cette température la forme liquide se transforme en forme solide avec une vitesse d'autant moins faible que la température est plus éloignée de 160° (quelques heures environ à 156°, une vingtaine de minutes à 149°), ce qui explique le décalage des paliers de température qui accompagnent les deux transformations inverses.

Cette manière de voir est d'ailleurs en accord avec les données qui résultent de l'étude du spectre Raman : tandis que le spectre du pentachlorure de phosphore solide possède quatre raies distinctes, résultat qui confirme celui de Krishnamurti [1], le spectre du corps fondu en présente sept de fréquences différentes des précédentes. D'autre part, aucune des raies du liquide n'appartient aux spectres connus du trichlorure de phosphore et du chlore, ce qui écarte l'hypothèse d'une dissociation importante de pentachlorure de phosphore que l'on pouvait invoquer pour expliquer les anomalies constatées.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxydation de l'acide diphénylpyruvique.* Note de M. **J. Jarrousse**, présentée par M. Auguste Béhal.

Au cours de précédentes recherches, nous avons montré que l'oxydation de l'acide diphénylpyruvique,

$$\begin{array}{l} C^6H^5-CH^2-COH-CO^2H \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad C^6H^5-CH-CO-CO^2H, \end{array}$$

fournit d'abord un acide qui se décompose pour donner un corps réducteur fondant à 114°. Nous basant sur ses propriétés réductrices, sur le résultat de son analyse, sur la recoloration du réactif de Schiff, sur la présence d'un acide de grandeur moléculaire équivalente dans les produits de son oxydation par l'iode, nous avions considéré ce dernier comme un aldéhyde

(1) *Indian J. Phys.*, 5 (II), 1930, p. 116.

et nous lui avions attribué la formule

$$C^6H^5-CH^2-CO-CH-CHO$$
$$C^6H^5.$$

Nous avons reconnu depuis un certain nombre de faits qui ne peuvent pas être expliqués avec cette hypothèse :

1° la présence d'acide oxalique dans les produits d'oxydation de l'acide diphénylpyruvique;

2° l'impossibilité de préparer une disemicarbazone ou une dioxime à partir du composé réducteur fondant à 114° et considéré comme une aldéhyde cétone.

3° l'obtention d'un produit cétonique non acide par oxydation de ce corps au moyen du réactif de Nessler.

D'autre part nous avons comparé ces résultats à ceux obtenus dans l'oxydation par le permanganate de potassium en milieu alcalin de la benzylphényloxobutyrolactone qui dérive de l'acide diphénylpyruvique par perte d'un groupement carboxyle et formation d'une chaîne lactonique :

$$\begin{matrix} C^6H^5-CH^2-COH-CO^2H \\ C^6H^5-CH-CO-CO^2H \end{matrix} \rightarrow H^2O + CO^2 + \begin{matrix} C^6H^5-CH^2-CH\diagdown \\ \qquad\qquad | \qquad O \\ C^6H^5-CH-CO-CO\diagup \end{matrix}.$$

Cette oxydation fournit de l'acide oxalique et un composé réducteur fondant à 65° qui a été identifié avec le benzoylbenzylcarbinol,

$$C^6H^5-CH^2-CHOH-CO-C^6H^5,$$

d'abord obtenu par Mc Kenzie, Martin et Rule (¹), suivant une autre méthode. La réaction doit dans ce cas s'écrire ainsi :

$$\begin{matrix} C^6H^5-CH^2-CH\diagdown \\ \qquad\qquad | \qquad O \\ C^6H^5-CH-CO-CO\diagup \end{matrix} + O^2 + H^2O$$
$$\rightarrow CO^2H-CO^2H + C^6H^6-CH^2-CHOH-CO-C^6H^5.$$

Nous avons alors observé que ce benzoylbenzylcarbinol se transforme sous l'action de solutions très diluées d'alcalis dans le composé réducteur fondant à 114° obtenu dans l'oxydation de l'acide diphénylpyruvique.

(¹) *J. Chem. Soc. London*, 105, 1914, p. 1589.

Nous avons également constaté que le benzoylbenzylcarbinol donne, par oxydation au moyen du réactif de Nessler, un produit fondant à 85°, identique à celui obtenu dans les mêmes conditions à partir du composé fondant à 114°, produit dont les caractères correspondent à l'une des formes décrites de la dicétone.

$$C^6H^5-CH^2-CO-CO-C^6H^5,$$

et qui donne, comme elle, une dioxime fondant vers 205°.

Ces faits montrent que le composé réducteur fondant à 114°, d'abord présenté comme une aldéhyde, dérive du benzoylbenzylcarbinol par interversion des places des fonctions cétone et alcool. Il doit être considéré comme le phénylacétylphénylcarbinol de formule

$$C^6H^5-CH^2-CO-CHOH-C^6H^5.$$

Ce corps n'est d'ailleurs pas nouveau; il a été préparé par Kohler et Timball [1] par une voie différente. Ces auteurs obtiennent simultanément les deux tautomères. Ce fait n'a rien de surprenant, car, le milieu étant alcalin, la réaction doit, d'après l'isomérisation signalée ci-dessus, transformer une partie plus ou moins importante du benzoylbenzylcarbinol fondant à 65° en phénylacétylphénylcarbinol fondant à 114°.

Conclusion. — Le corps fondant à 114°, que nous avions considéré comme une aldéhyde, est en réalité une cétone-alcool réductrice, le phénylacétylphénylcarbinol

$$C^6H^5-CH^2-CO-CHOH-C^6H^5.$$

Nous signalons en outre que son isomère le benzoylbenzylcarbinol,

$$C^6H^5-CH^2-CHOH-CO-C^6H^5,$$

fondant à 65°, que nous avons obtenu par un procédé nouveau, se tautomérise sous l'influence des alcalis dilués (soude ou carbonate de soude) en donnant le composé fondant à 114°.

---

(1) *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 729-731.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse du méthoxy-1-diméthylol-2.4-benzène et de quelques-uns de ses dérivés.* Note (1) de MM. **Raymond Quelet** et **Maurice Anglade**, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous avons préparé le méthoxy-1-diméthylol-2.4-benzène à partir de l'anisol en effectuant les transformations suivantes :

$C_6H_5(OCH^3) \xrightarrow{CH^2O + ClH}$ (R^t : 65 %) OCH^3, CH^2Cl $\xrightarrow{CH^2O + ClH}$ (R^t : 75 %) OCH^3, CH^2Cl, CH^2Cl (R^t : 60 %)

$\xrightarrow{CH^3COONa}$ OCH^3, CH^2OCOCH^3, CH^2OCOCH^3 (R^t : 60 %) $\xrightarrow{KOH}$ OCH^3, CH^2OH, CH^2OH

Le produit fondamental intervenant dans la réalisation de cette synthèse est le dichlorométhyl-2.4-anisol. Ce corps prend naissance lorsqu'on sature par le gaz chlorhydrique un mélange d'anisol et de formol en excès à une température voisine de 30° (2). En étudiant cette réaction, nous avons constaté qu'il se formait, à côté du dérivé dichlorométhylé, des proportions importantes de diméthoxydiphénylméthane; on aboutit ainsi à un mélange qui cristallise difficilement et la purification du dichlorure, rendue très laborieuse, s'accompagne de pertes importantes.

Pour préparer le dichlorométhyl-2.4-anisol, nous avons trouvé qu'il était préférable d'opérer en deux temps. On prépare d'abord le dérivé monochlorométhylé en saturant par le gaz chlorhydrique, au voisinage de 0°, un mélange agité d'anisol : 400^g et de formol à 40 pour 100 : 350^g. Après lavage et distillation immédiate du produit encore légèrement humide, on isole un liquide, Éb./17 : 115-120°, constitué par un mélange de chlorure d'anisyle (90 pour 100 environ) et de chlorure d'orthométhoxybenzyle (10 pour 100) (3); le rendement de cette première opération est de 65 pour 100.

Ce produit est ensuite additionné de formol pris en excès (150^g de formol

(1) Séance du 15 juillet 1936.

(2) *I. G. Farbenindustrie*, D. R. P.. n° 567 753 du 8 mars 1928, C. I, 1932, p. 2297.

(3) R. Quelet et J. Allard; *Soc. chim.*, section de Bordeaux, compte rendu de la séance du 23 mai 1936 (*sous presse*).

à 40 pour 100 pour une molécule de chlorure) et le mélange, bien agité, est saturé par un rapide courant de gaz chlorhydrique en laissant la température s'élever jusque vers 75°. Lorsque la saturation est atteinte, on traite par la glace qui provoque la solidification du dichlorure. Après lavage à l'eau et à la soude à 10 pour 100, on purifie par cristallisation dans l'éther. On obtient ainsi le dichlorométhyl-2.4-anisol, aiguilles F. 66°, avec un rendement de 75 pour 100. Sa constitution a été confirmée par l'oxydation permanganique qui fournit l'acide méthoxy-4 isophtalique, F. 275° (1).

On passe facilement du dérivé dichlorométhylé au diester acétique du glycol correspondant en le chauffant, pendant quatre heures, avec l'acétate de sodium anhydre en solution acétique. Ce diacétate, isolé par distillation sous pression réduite, bout vers 180° sous 6mm et, après cristallisation dans dans l'éther, se présente sous forme d'aiguilles fondant à 47-48° (Rendement 60 pour 100).

La saponification se réalise dans de bonnes conditions en laissant en contact, à la température ordinaire, le diester avec une solution hydroalcoolique de potasse à 20 pour 100. Après quelques heures, la réaction est totale, on neutralise la potasse en excès par de l'acide chlorhydrique, on chasse l'alcool par distillation et l'on concentre la solution aqueuse. Après refroidissement, on recueille le glycol qui s'est solidifié à la surface du liquide et on le purifie par cristallisation dans le benzène. Le méthoxy-1-diméthylol-2.4-benzène, ainsi obtenu, est assez soluble dans l'eau et l'alcool, soluble dans le benzène bouillant, très peu soluble à froid dans ce dernier liquide; il cristallise en aiguilles soyeuses, F. 100-101°. Traité par l'isocyanate de phényle en milieu benzénique et en présence d'une trace de sodium [méthode de Vallée (2)] il donne la phényluréthane double : aiguilles (alcool), F. 152°.

En traitant le dichlorométhyl-2.4-anisol par quelques alcoolates de sodium, nous avons préparé une série d'éthers-oxydes symétriques du méthoxy-1-diméthylol-2.4-benzène :

Éther diméthylique.	Eb/18 = 155°	$d_0 = 1,087$	$d_4^{18} = 1,072$	$n_D^{18} = 1,5150$
Éther diéthylique...	Eb/16 = 166°	$d_0 = 1,039$	$d_4^{18} = 1,026$	$n_D^{18} = 1,5030$
Éther dipropylique.	Eb/17 = 183°	$d_0 = 1,010$	$d_4^{17} = 0,997$	$n_D^{17} = 1,4963$
Éther dibutylique...	Eb/6 = 178°	$d_0 = 0,986$	$d_4^{16} = 0,983$	$n_D^{16} = 1,4942$
Éther di-isoamylique	Eb/7 = 188°	$d_0 = 0,978$	$d_4^{16} = 0,965$	$n_D^{16} = 1.4910$

(1) Chattaway et Calvet, *J. Chem. Soc.*, 131, 1928, p. 2916.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 3, 1908, p. 185.

Tous ces corps sont liquides à la température ordinaire; les quatre premiers s'obtiennent avec des rendements de 75 à 80 pour 100, le dernier avec un rendement de 70 pour 100.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Produits d'halogénation et d'oxydation de la 2.4-dihydroxyquinoléine.* Note de MM. **André Meyer** et **Paul Heimann**, présentée par M. Marcel Delépine.

Comme suite aux études de l'un de nous sur les propriétés et la constitution du γ-*hydroxycarbostyrile* (2.4-dihydroxyquinoléine), nous avons étudié ses réactions avec les halogènes et les réactifs d'halogénation, ainsi que l'oxydation des produits obtenus.

M. A. Meyer (1), MM. A. Meyer et R. Vittenet (2) ont envisagé deux formules tautomères pour la constitution du γ-*hydroxycarbostyrile*

CO, CH^2, CO, NH (I). ⇌ COH, CH, COH, N (II).

mais il ne leur a pas été possible, au cours d'essais de condensation avec les aldéhydes aromatiques ou la *p*-nitrosodiméthylaniline, ou par action directe du brome, de démontrer l'existence du groupe CH^2 envisagé dans la formule (I).

Reprenant l'étude de l'action des halogènes sur le dihydroxycarbostyrile, nous avons confirmé qu'il ne se produit pas de dérivé dibromé du type (I), $>CBr^2$, mais que, suivant les conditions expérimentales, on peut obtenir trois dérivés monobromés.

I. *Action du brome. Dérivés monobromés.* — 1° L'action du brome, à froid, en quantité calculée, sur l'hydroxycarbostyrile dissous dans l'acide formique à 100 pour 100, fournit quantitativement un dérivé substitué monobromé $C^9H^6O^2NBr$ (III), P. F. 199°, *jaune*, soluble à chaud dans l'alcool et l'acétone, peu soluble dans l'eau, désigné provisoirement comme

(1) *Bull. Soc. chim.*, 51, 1932, p. 953.

(2) *Ann. de Chimie*, 17, 1932, p. 273, 294 et suiv.

un *a-monobromo-γ-hydroxycarbostyrile*. Le même produit s'obtient à froid en milieu sulfurique concentré.

2° Si l'on opère la bromuration *à chaud*, dans l'acide formique, ou en milieu formique, à froid, mais en présence d'un excès de brome, on obtient un isomère bromé *incolore* $C^9H^6O^2NBr$ (IV), la *b-bromo-2.4-dihydroxy-quinoléine*, P. F. 281°, soluble dans l'alcool et l'acétone à chaud.

3° Par bromuration en milieu benzénique, à l'ébullition, sans catalyseur, il se produit un troisième isomère monobromé que nous appelons *c-bromo-hydroxycarbostyrile*, $C^9H^6O^2NBr$ (V), P. F. 241°, fines aiguilles blanches,

OH, Br (a), OH, N — (III). OH, Br, OH, N — (IV). OH, Br (c), OH, N — (V).

solubles dans l'eau chaude, l'alcool, le benzène etc.

II. *Bromuration par le perbromure de phosphore. Dérivés polybromés.* — 1° Le pentabromure de phosphore, réagissant sur la 2.4-dihydroxyquinoléine, fournit la 2.4-*dibromoquinoléine*, $C^9H^5NBr^2$ (VI), P. F. 265°, aiguilles blanches, insolubles dans l'eau et les alcalis, solubles dans l'alcool, l'acétone, à chaud.

2° L'action du bromure de phosphore sur l'*a-monobromo-γ-hydroxycarbostyrile* (III) conduit à la 2.4.*a-tribromoquinoléine*, $C^9H^4NBr^3$ (VII), P. F. 276°, cristaux incolores, insolubles dans l'eau et les alcalis, solubles dans l'alcool à chaud.

3° Dans les mêmes conditions, la 3-bromo-2.4-dihydroxyquinoléine donne la 2.3.4-*tribromoquinoléine*, $C^9H^4NBr^3$ (VIII), P. F. 288°, incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans les solvants organiques :

Br, Br, N — (VI). Br, Br, Br, N — (VII). Br, Br, Br, N — (VIII).

Oxydation de l'hydroxycarbostyrile et de ses dérivés monobromés. — L'oxydation par le permanganate de potassium permet de préciser, en premier lieu, si la substitution par le brome s'est effectuée dans le noyau pyridique ou dans le noyau benzénique.

En effet, nous avons constaté que l'oxydation de l'hydroxycarbostyrile par ce réactif, en milieu alcalin et à chaud dans les conditions usitées pour l'oxydation de la quinoléine, fournit l'*acide 2.4-dihydroxyquinoléique* (acide 2.4-dihydroxypyridine-5.6-dicarboxylique), $C^7H^5O^6N$ (IX), P. F. 263°, incolore, peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau chaude, l'alcool, l'acétone, etc., et dont les sels de plomb et d'argent ont été analysés.

L'oxydation permanganique de l'*a-monobromohydroxycarbostyrile*, jaune, P. F. 199°, donne un *acide dihydroxyquinoléique non bromé*, identifié avec le précédent par ses propriétés chimiques et analytiques. Ceci démontre que l'atome de brome est situé dans le noyau benzénique, dans une position qui sera déterminée par voie synthétique.

Au contraire l'oxydation permanganique de la 3-monobromo-2-4-dihydroxyquinoléine, P. F. 281°, conduit à l'acide 2 4-*dihydroxy-3-bromoquinoléique*, $C^7H^4O^6NBr$ (X) P. F. 240°, cristaux incolores, insolubles dans l'eau, à froid et à chaud, solubles dans l'alcool,

COH
HOOC—C CH
HOOC—C COH
N
(IX).

COH
HOOC—C CBr
HOOC—C COH
N
(X).

Cette étude des dérivés bromés et celle de dérivés chlorés est poursuivie, en même temps que la synthèse de dérivés de l'oxycarbostyrile halogénés dans le noyau benzénique.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Étude géométrique et optique des cristaux de para-azoxyphénétol.* Note de M. **Pierre Chatelain**.

On obtient d'assez beaux cristaux d'azoxyphénétol par évaporation lente d'une solution de ce corps dans l'éther.

Ces cristaux monocliniques, de symétrie holoédrique, sont limités le plus souvent par les faces (001), (100), (101) et (211).

Les angles ont pour valeurs

(**001**) (**100**) : 94°20′, (**001**) (**101**) : 134°35′,
(**001**) (**211**) : 106°38′, (**100**) (**211**) : 124°5′.

Les paramètres cristallographiques sont

$$a:b:c = 2,93:1:3,23, \quad \beta = 94^\circ 20'.$$

L'étude aux rayons X donne avec une très bonne précision le paramètre b; les diagrammes obtenus par rotation autour de ox et de oz pour avoir les paramètres a et c sont moins nets; ils en fournissent des valeurs approchées; les données cristallographiques permettent de les calculer à partir de b avec une précision de l'ordre de 1/200.

Les paramètres absolus sont

$$a = 15,9\,\text{Å}, \quad b = 5,42\,\text{Å}, \quad c = 17,5\,\text{Å}, \quad \beta = 94^\circ 20'.$$

La densité mesurée au moyen des liqueurs denses est égale à 1,253; la maille contient donc 4^{mol} de para-azoxyphénétol.

Le plan (100) est une direction de clivage très facile, ce qui, joint au fait que ces critaux sont très tendres rend délicate la taille des lames et des prismes nécessaires pour en faire l'étude optique.

Ils sont au point de vue optique des biaxes positifs. L'axe moyen de l'ellipsoïde des indices est dirigé suivant l'axe binaire. Le grand axe est dans le plan de symétrie et fait un angle de 59° avec le plan (001), il est très sensiblement parallèle à la direction [102]. La dispersion des axes est très faible.

L'angle 2V des axes optiques mesuré pour la raie D du sodium avec l'appareil de Duffet vaut 49°30'. Ce nombre est en très bon accord avec les valeurs des indices correspondant à cette longueur d'onde.

Les indices sont mesurés par la méthode du prisme. Les prismes sont taillés de sorte que l'arête et une face soient respectivement parallèles à un axe et à un plan de symétrie de l'ellipsoïde. Les résultats obtenus pour diverses longueurs d'onde sont réunis dans le tableau ci-dessous :

λ	0μ,650.	0μ,589.	0μ,546.	0μ,492.	0μ,436.
n_p	1,510	1,517	1,521	1,529	1,542
n_m	1,575	1,584	1,587	1,599	1,617
n_g	2,036	2,093	2,139	2,254	»

Les vibrations parallèles à la direction n_g sont très fortement absorbées dès qu'on s'approche du violet; ce phénomène est en relation directe avec le dichroïsme intense observé pour ces cristaux.

Ces résultats, rapprochés de ceux [1] relatifs au liquide anisotrope

(1) Pierre Chatelain, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 412.

obtenu par fusion du solide, doivent servir de base à une étude comparative de ces deux états de la matière, étude qui conduira, sans doute, à une compréhension plus profonde de l'état nématique.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Étude d'une zone de contact de granite-gneiss par l'observation des rayons pénétrants.* Note [1] de M. **Edmond Rothé** et Mme **Arlette Hée**, présentée par M. Charles Maurain.

Les roches des Vosges hercyniennes d'Alsace ont été l'objet de très nombreuses études [2]. Récemment a paru un mémoire d'ensemble avec une abondante bibliographie [3]. Mais jamais à notre connaissance il n'a été publié sur les granites, les gneiss d'Alsace et leurs contacts, de travaux directs sur le terrain fondés sur leurs propriétés radioactives. Nous avons montré déjà comment l'ionisation par rayons pénétrants dans une chambre électrométrique close permettait d'effectuer la prospection radiométrique d'une coulée de rhyolite [4].

Au cours de mesures de laboratoire effectuées sur des granites d'Alsace de différentes provenances, nous avons constaté la grande différence d'activité présentée par le granite à deux micas, appelé granite du Bressoir, et le granite dit « des Crêtes », granite porphyroïde des Vosges Centrales, plus ou moins riche en amphibole et dont le facies amphibolique est particulièrement net à Brifosse, à la sortie de Sainte-Marie-aux-Mines, sur la route du col de Saint-Dié. Tandis que les échantillons du premier que nous avons eus entre les mains étaient pratiquement inactifs, l'activité du dernier dépassait notablement celle de la rhyolite précédemment prospectée.

Ce résultat nous a engagés à faire des mesures à Brifosse, où les conditions sont particulièrement favorables. Non loin de la grande carrière qui borde la route, un sentier se détache dans la direction des Chaumes de Lusse, gravit la pente en lacets et traverse la faille, nettement marquée

---

(1) Séance du 29 juin 1936.

(2) Rosenbusch, *Abhan. der Geol. Landesanstalt von E. L.*, 1, 1877, p. 80; Groth, *ibid.*, 1, 1877, p. 395; Cohen, *ibid.*, 3, 1889, p. 137; Bucking, *Mitteilungen der Geol. Landesanstalt von E. L.*, 8, 1913, p. 153.

(3) Jung, *Mémoires du Service de la Carte géologique d'Alsace et de Lorraine*, 2, 1928, p. 1-481. Ce mémoire est accompagné d'une carte géologique des Vosges hercyniennes au 1/200 000e.

(4) E. Rothé et Mme A. Hée, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 892.

sur la carte géologique (Jung, *loc. cit.*), qui borde un petit vallon et doit séparer le granite amphibolique du gneiss.

Il nous a paru intéressant de rechercher sur place comment se comporterait la zone de contact au point de vue de la radioactivité. Les résultats des mesures sont contenus dans le tableau ci-dessous : la situation des stations n'est indiquée que d'une manière sommaire, elles ont été plus exactement répérées, de manière à ce que les mêmes observations puissent être reproduites ultérieurement. Le nombre d'ions par cm^3/s s'obtient en multipliant la diminution du voltage par minute par la constante 8,414.

Numéro des stations.	Situation.	Différence de voltage en volts par 10 minutes.	Nombre d'ions.
I. T = 20°, p = 75,2.	Au fond de la carrière côté droit au milieu de blocs	40,8	34,3
II. Matin 8h 15m.	Au fond de la carrière côté gauche sur le sol aplani	34,4	28,9
II *bis*. T = 34°, p = 77,9. Soir 15h 30m.	A peu près comme II	36,1	30,4
III.	Sur le début du sentier des chaumes de Lusse	24,2	20,4
IV.	Sur le sentier après le deuxième tournant	24,1	20,3
V. T = 26°, p = 76,2.	Après le cinquième tournant	20,4	17,1
VI. T = 26°, p = 76,2.	A 25m du chemin abrupt descendant sur Sainte-Marie	23,7	19,9
VII. T = 26°, p = 76,2.	A 11m en avant du chemin abrupt descendant sur Sainte-Marie	16,2	13,6
VII *bis*. T = 29°, p = 76,8.	Au retour, même station que la précédente	16,0	13,4
VIII. T = 27°, p = 76,4.	Dans le sentier à 40m de la station VII	16,2	13,6
IX.	En continuant le même sentier à 200 pas de VII, à la rencontre d'un autre sentier montant	17,4	14,6
X. T = 30°, p = 77,2.	A la rencontre du sentier et du chemin abrupt descendant sur Sainte-Marie	22,0	18,5
XI. T = 28°, p = 76,7.	Entre les stations X et VII	18,9	15,9

Comme on le voit par ce tableau, en comparant II et II *bis*, VII et VII *bis*, les mesures sont très régulières. Malgré des différences de température allant de 20° à 34° des oscillations de pression intérieure de 75^{cm} à $77^{cm},9$, bien que l'emplacement n'ait pas été rigoureusement le même, et que l'on mesure ici l'action globale de toutes les sources de rayons péné-

trants, la variation entre deux mesures faites à plusieurs heures d'intervalle reste faible.

L'ionisation varie le long du sentier : les variations constatées sont dues en partie aux conditions topographiques, car on se trouve, suivant les cas, en bordure du massif granitique ou plus franchement à l'intérieur. C'est peut-être pour cette raison que la station V accuse un affaiblissement. Mais le passage de VI à VII est particulièrement net, le nombre d'ions tombant de 19,9 à 13,6 ([1]). La station VII correspond certainement à un changement de nature du sous-sol, d'après la carte elle serait au-dessus du gneiss; au delà les chiffres restent faibles, 13,6 pour VIII et 14,6 pour IX. Revenant en arrière, nous avons répété la mesure à la station VII à titre de vérification (VII *bis*), puis établi la station X qui donne le chiffre 18,5, ce qui a conduit à faire une autre mesure entre X et VII, station XI, où l'on trouve 15,9. Le résultat montre qu'en XI on n'a pas encore quitté complètement le granite ou qu'on est en présence de roches transformées : c'est donc entre XI et VII que l'on peut admettre la variation due à la zone de contact dans un espace assez resserré.

Nous avons vérifié au laboratoire que l'activité d'échantillons de gneiss provenant de la région était nulle, tandis que celle de divers échantillons de granite à amphibole était importante. La méthode nous paraît donc assez sensible pour permettre de dévoiler des détails pétrographiques si la différence des activités est assez grande.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude expérimentale des phases de l'action cécidogène dans une galle.* Note de MM. **Henri-Jean Maresquelle** et **Raymond Schnell**, présentée par M. Louis Blaringhem.

La flexion de la tige, très fréquente chez l'Epicéa, est pour nous le produit de l'avortement de la galle d'*Adelges Abietis* Kalt., c'est une galle abandonnée par son cécidozoaire avant l'exercice complet de son action. Nous avons réalisé artificiellement la flexion par l'ablation précoce du parasite sur une galle en voie de formation.

Ayant hiverné sur les écailles du bourgeon de l'Épicéa, la femelle fondatrice d'*Adelges Abietis* entre en activité au printemps, pique le bourgeon, suce la sève et

---

([1]) Le 19 juin 1936 l'ionisation au laboratoire à Strasbourg correspondait à 10,4 ions-cm³/s. Elle varie peu autour de ce chiffre.

sécrète sur son dos un revêtement blanc de poils cireux qui la fait remarquer à distance. A ce moment on enlève l'animal et l'on marque d'une étiquette le bourgeon traité; on observe son développement quelques semaines après.

Cette expérience, réalisée sur plusieurs centaines de bourgeons, s'est montrée tout à fait concluante : les bourgeons ainsi privés de leurs parasites après en avoir subi l'action écourtée, ont donné les flexions attendues, et cela dans une proportion de 90 pour 100. Il est donc établi que les flexions étudiées peuvent être provoquées par l'action effective mais brève du Puceron.

Selon la date où l'on enlève l'animal, les caractères de la flexion varient. Nous distinguons trois types : 1° pour une ablation très précoce, une flexion caractérisée par un grand raccourcissement des coussinets foliaires (zones de contact entre la tige et les bases des feuilles) ainsi que des limbes : les premiers réduits au moins de moitié sur la face concave, les seconds réduits de moitié ou du tiers, mais sans arrêt de la différenciation; 2° pour une ablation faite à une date moyenne, une flexion définie par l'avortement complet des coussinets foliaires de la face concave et par la non-différenciation des bases foliaires voisines, d'où résulte la formation des *feuilles en massues*; 3° pour une ablation tardive, une flexion caractérisée par le gonflement hypertrophique de la tige et des manches de massues, ce qui représente un intermédiaire entre la flexion typique et la galle d'*Adelges*.

Les expériences faites au Jardin botanique de Strasbourg sur un Epicéa d'une dizaine d'années nous ont fourni des flexions du premier degré à la suite des ablations faites le 20 mars, des flexions du deuxième degré (et quelques-unes du troisième degré) à la suite des ablations faites le 27 mars. Des expériences faites au même endroit sur un Epicéa d'une cinquantaine d'années nous ont fourni des flexions du second degré (avec quelques-unes du premier degré) à la suite des ablations faites le 2 avril; des flexions du troisième degré à la suite des ablations faites le 17 avril. Des expériences faites le 3 mai dans les Vosges ont fourni une prédominance de flexions du troisième degré, avec quelques-unes encore du second degré.

Précisons que les trois types de déformation définis par nos expériences ne représentent pas eux-mêmes trois stades effectifs du développement cécidien, mais qu'une galle passe par trois états embryonnaires successifs dont chacun est défini par ce qu'en cas d'interruption de l'action parasitaire sa croissance désormais autonome le conduit à l'une des trois structures précédemment décrites. Nous formulerons donc nos conclusions dans les termes suivants :

1° La première action exercée par la fondatrice d'*Adelges Abietis* sur le

bourgeon de *Picea excelsa* consiste à réduire les potentialités d'allongement de la tige et des feuilles;

2° La seconde action exercée par ce parasite a pour effet de limiter plus strictement encore le pouvoir d'allongement de la tige (en interdisant la différenciation ultérieure de coussinets foliaires) et de supprimer certaines virtualités de différenciation de la partie basilaire des feuilles (qui ne peut plus donner de limbe, mais seulement un faux pétiole, le manche de la massue).

3° La troisième action confère aux tissus déjà altérés (tige et base des feuilles) la tendance à l'hypertrophie se réalisant ensuite en l'absence du parasite, pourvu que la présence initiale de ce dernier ait été assez longue.

4° Ensuite intervient l'action des jeunes pucerons issus de la fondatrice : installés entre les aiguilles hypertrophiées, ils provoquent sur chacune d'entre elles la formation de l'écusson; ainsi s'accomplit la fermeture des loges, où s'effectue enfin la différenciation des tissus à fonction nourricière, conductrice, mécanique.

Ainsi nous pouvons, dans un cas favorable, décomposer expérimentalement l'action cécidogène en une série de processus partiels dont les premiers sont négatifs (inhibitions d'allongement et de différenciation), tandis que les suivants sont positifs (excès de croissance, puis différenciations nouvelles).

Les observations faites sur la phase négative corroborent en les étendant les conclusions d'un travail antérieur de l'un de nous (Maresquelle, 1935) : l'inhibition d'allongement joue un rôle prédominant, mais elle n'est pourtant qu'un cas entre d'autres où l'on voit le parasite annihiler les aptitudes des tissus à réaliser leurs différenciations normales. Si l'on considère les différenciations très élevées que peuvent néanmoins atteindre ces mêmes tissus quand la galle arrive à son développement complet, on doit tenir pour peu vraisemblable que l'action du parasite ait amputé le patrimoine génétique de ces tissus; aussi préférons-nous l'hypothèse d'après laquelle le parasite supprime seulement l'induction morphogène spéciale, dont les tissus avaient déjà reçu l'empreinte par l'effet des corrélations embryogéniques : la différenciation parasitaire consisterait dans l'effacement d'une prédestination imposée.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Débit urinaire, diurèse moléculaire globale et diurèse des molécules élaborées.* Note [1] de Mme **Simone Belluc**, MM. **Jules Chaussin**, **Jean Cottet**, **Henri Laugier** et Mme **Thérèse Ranson**, présentée par M. Alexandre Desgrez.

Ces expériences ont pour objet d'étudier, dans des conditions bien définies les relations qui existent, dans l'urine normale, entre les volumes des débits urinaires et les quantités globales des substances éliminées.

Notre sujet (33 ans) a été soumis pendant 7 jours consécutifs, à un régime alimentaire strictement défini et pesé, comprenant deux repas principaux identiques avec 500^{cm^3} d'eau d'Évian comme boisson pour chacun. Petit déjeuner à 8^h. On a stabilisé le plus possible le comportement général du sujet : coucher à 24^h, lever à 8^h, pas de travail musculaire.

Ce régime correspond à une élimination journalière moyenne de : Débit urinaire 1461^{cm^3}, de l'urée $28^g,90$ et des chlorures $15^g,07$. Pour la récolte des urines, le nycthémère était divisé en six fractions de 4 heures : 8^h, 12^h, 16^h, 20^h, 24^h et 4^h.

Le volume urinaire V est noté en débit horaire moyen, en centimètres cubes. On a déterminé le Δ cryoscopique et dosé les chlorures, pour calculer δCl, abaissement du point de congélation pour une solution de NaCl dans l'eau, de même concentration que l'urine; dès lors $V\Delta$ donne la diurèse moléculaire globale; $(\Delta - \delta Cl)$ correspond à toutes les substances dissoutes dans l'urine, abstraction faite des chlorures (molécules élaborées de Koranyi); $V(\Delta - \delta Cl)$ exprime leur quantité dans le volume V.

La figure donne à la fois les nombres relatifs à cette expérience et leur représentation graphique.

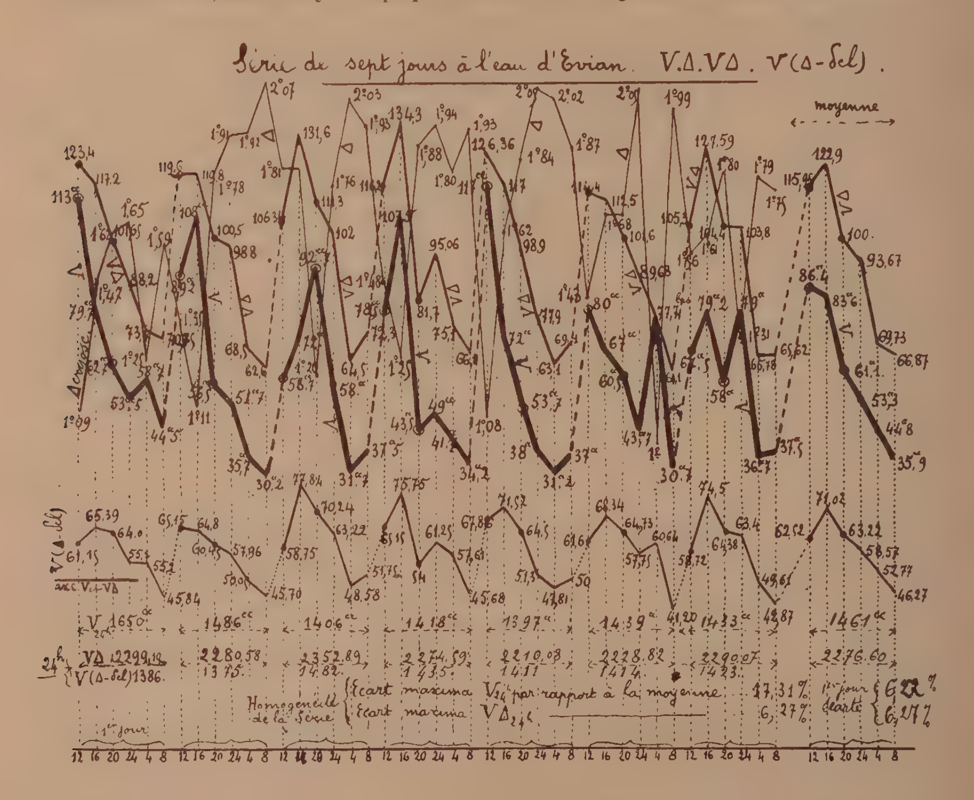
Les débits de l'urine dépendent de la réglementation des ingesta et des modifications dues surtout aux pertes d'eau par les poumons et par la peau ainsi qu'à l'hydratation variable des selles. Mais la constance des débits des 24 heures indique des perturbations minimes. (Nos chiffres expérimentaux présentent des valeurs qui, dans les divisions de 4 heures, varient parfois beaucoup d'un jour à l'autre, mais les compensations au cours du nycthémère rendent le débit des 24 heures sensiblement constant aux jours successifs.)

Sur le graphique, pour chaque fraction de 4 heures (par exemple 8-12),

---

[1] Séance du 15 juillet 1936.

nous avons 4 déterminations V, Δ, VΔ, V(Δ — δCl); ces valeurs sont portées sur l'ordonnée qui correspond à l'abscisse 12 heures et de même pour les autres fractionnements. Nous constatons que lorsque le volume urinaire croît, le Δ cryoscopique décroît; malgré ces variations de sens



inverse la diurèse globale VΔ augmente quand les volumes des émissions augmentent; de même le produit V(Δ — δCl). Le phénomène s'observe soit que l'on compare des valeurs successives au cours du même nycthémère; soit que l'on compare les valeurs correspondant à une même période de 4 heures pendant les jours successifs. Dans les deux cas on constate que *la diurèse moléculaire* (¹) VΔ *et celle des molécules élaborées* V(Δ — δCl)

(¹) Les conclusions d'Albarran (Polyurie expérimentale) sur cette question analysée par Jules Cottet, *Les troubles de l'élimination urinaire de l'eau*, Paris, 1933, p. 14, sont à rapprocher de nos résultats.

varie dans le même sens que les volumes urinaires et en sens inverse de la concentration cryoscopique (¹).

Notons que l'oligurie accentuée du sommeil au lit (émissions 24-4 et 4-8) correspond à des valeurs minima pour $V\Delta$ et $V(\Delta - \delta Cl)$ et qu'à partir du lever (périodes 8-12 et 12-16) une polyurie relative fournit les plus grandes valeurs pour V, $V\Delta$ et $V(\Delta - \delta Cl)$.

Ces résultats peuvent donner d'utiles indications en vue d'instituer un régime rationnel de boissons, qui doit tendre à ce que le volume urinaire des 24 heures soit suffisant, et à ce que ne s'établissent pas au cours du nycthémère des plages oliguriques trop prolongées.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *L'oxydation réversible de la vitamine C présente dans un milieu biologique ou dans une solution pure.* Note de M. **Nicolas Bezssonoff** et de Mme **Mélanie Woloszyn**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

La proportion de la vitamine C oxydée après un contact de 48 heures avec l'air libre à la température de 37°, s'accroît en raison inverse de la concentration initiale des solutions. L'aspect du phénomène s'identifie à celui que présente la variation du potentiel des solutions fraîches éprouvées en présence de l'air.

L'étude de l'oxydation de la vitamine à pression réduite, en récipients clos, confirme que son activité augmente avec la dilution. Elle révèle en outre un fait nouveau important : l'apparition d'une forme oxydée : vitamine + 1/2 O ou vitamine — H, donc d'une substance de composition $n(C^6H^7O^6)$. Sa présence a été constatée dans une série de cas et en quantités importantes.

Exemples.

	pH = 2,6.		pH = 6,64.		
Concentration initiale de la vitamine C en mmg. pour 100cm³	250.	500.	250.	250.	500.
Vitamine oxydée (en mmg.)	21,8	29,6	42,8	41,0	42,2
O^2 fixé (en mmg.)	1,57	2,27	2,8	2,4	1,96
Rapport	13,8	13,0	15,3	17,0	21,5

La réaction entre une molécule de vitamine et un atome d'oxygène exige le rapport : $176/16 = 11$, et la réaction : vitamine + 1/2 O, le rapport :

(¹) J. Chaussin, *Journ. de Physiol. et de Pathol. génér.*, 18, 1920, p. 934.

176/8 = 22. Nos chiffres attestent donc la présence du produit de cette dernière réaction. Ce corps, actuellement inconnu, devrait posséder la formule de l'éther ascorbique :

$$O^5H^7C^6-O-O-C^6H^7O^5.$$

Ainsi le système complexe, formé par la vitamine devrait être figuré comme suit :

$C^6H^8O^6$	$\rightleftharpoons$	$[C^6H^7O^6]^2$	$\rightleftharpoons$	$C^6H^6O^6$.
Vitamine C.		Éther ascorbique.		Acide déshydroascorbique.

En se décomposant l'éther peut simultanément produire la vitamine et l'acide déshydroascorbique. Le système précité comprend une seule forme dont l'ionisation est importante, représentée par la vitamine elle-même. L'influence de la dilution sur le potentiel oxydo-réducteur du système serait donc uniquement due à l'activité de cette forme.

Traitant par le dichlorophénol-indophénol la vitamine présente dans le milieu biologique (jus de citron) ou en solution pure, nous avons constaté les faits suivants :

1° le pouvoir décolorant de la vitamine vis-à-vis du dichlorophénol-indophénol varie en fonction de la concentration dans le premier cas, étant stable et toujours plus important quand la solution est pure;

2° la modification du pH ne produisant aucun effet sur le pouvoir décolorant du milieu biologique fait varier celui des solutions pures.

Le premier résultat indique que le système formé par la vitamine et les substances contenues dans le milieu biologique conserve la vitamine sous sa forme primitive, même en présence du dichlorophénol-indophénol. Par contre, cette forme se trouve éliminée quand on introduit le colorant dans une solution pure. D'autre part, les observations qui se rapportent à l'influence du pH attestent que le système formé dans le premier cas est plus stable et plus proche de l'équilibre thermodynamique que dans le deuxième.

Traitant la vitamine synthétique par le dichlorophénol-indophénol et ensuite par le réactif Bezssonoff, nous nous sommes convaincus de l'absence d'une réaction violette (diénolique) attribuable à la vitamine primitive. La disparition du groupement diénolique de la vitamine oxydée par ce colorant, en solution pure, a été démontrée aussi par Wurmser et Mme Mayer (1936) à l'aide de mesures spectrophotométriques. Cependant, quand on remplace la solution pure par le milieu biologique, on constate, en utilisant le réactif Bezssonoff, que la vitamine se conserve en grande partie intacte, 40 pour 100 environ, en présence du dichlorophénol-indophénol.

La différence entre l'état de la vitamine oxydée réversiblement par ce colorant dans un milieu biologique ou dans une solution pure se laisse également démontrer par l'épreuve sur le cobaye [1].

Ces données, dans leur ensemble, indiquent qu'en présence du dichlorophénol-indophénol les systèmes formés par la vitamine dans le milieu biologique et en solution pure prennent respectivement l'aspect suivant :

(I) $C^6H^8O^6 \rightleftharpoons [C^6H^7O^6]^2 \rightleftharpoons C^6H^6O^6$,

(II) $[C^6H^7O^6]^2 \rightleftharpoons C^6H^6O^6$.

Ainsi la stabilité de la vitamine se trouve singulièrement renforcée dans le milieu biologique, effet attribuable à la présence d'autres réducteurs propres à ce milieu. Il est évident que le système II, constitué par les formes de la vitamine oxydée réversiblement, doit pouvoir subsister dans un milieu biologique dont le potentiel oxydo-réducteur serait encore plus élevé que celui du dichlorophénol-indophénol ($r[H_2] = 21,3$).

Ainsi s'explique la part que prend la vitamine aux oxydations-réductions s'effectuant à la surface de contact du tissu vivant et de l'oxygène libre. Une telle conception s'accorde avec les données expérimentales de Quastel (1934) et avec l'influence bien connue exercée par la vitamine sur l'état de l'endothélium des capillaires et les propriétés du sang.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Teneur en composés protidiques du sérum de quelques Ongulés.* Note [2] de MM. **Achille Urbain** et **R. Cahen**, présentée par M. Charles Achard.

L'étude de la teneur en composés protidiques dans l'organisme animal, à peine ébauchée pour les espèces domestiques, n'a, à notre connaissance, jamais été effectuée sur les animaux sauvages. La possibilité d'expérimenter, au Parc zoologique du Bois de Vincennes, sur des animaux se trouvant dans des conditions physiologiques optima, nous a incités, en dépit des difficultés du prélèvement [3], à effectuer cette étude.

Nos recherches actuelles ont porté sur le sérum de divers animaux *ruminants* et *non ruminants* appartenant à des espèces sauvages de l'ordre des Ongulés : Caprinés : Mouflon de Corse (*Ovis musimon* Pallas); Anti-

---

(1) La description de cette épreuve paraîtra dans un autre Recueil.

(2) Séance du 15 juillet 1936.

(3) MM. Bullier et Nouvel, assistants au Parc, ont bien voulu effectuer les prélèvements de sang.

lopinés : Gazelle Dorcas (*Gazella dorcas*); Cervidés : Cerf Rusa (*Cervus unicolor* Kerr), Renne (*Rangifer tarandus* L); Camélidés : Lama (*Lama glama* L); Suidés : Sanglier (*Sus scrofa* L); Equidés : Zèbre de Grévy (*Equus grevyi* Oustalet).

Nous avons complété cette étude par celle d'espèces domestiques déjà étudiées (Vache, Cheval), mais ayant donné lieu parfois à des controverses (¹).

La première série d'expériences, qui fait l'objet de la présente Note, a trait au dosage des protides totaux et de ses principaux constituants (sérine et globuline) dans le sérum de ces animaux. Le sérum a été obtenu dans des conditions aseptiques, après 48 heures de coagulation. Les résultats obtenus pour les protides totaux, déterminés par la méthode classique de précipitation alcoolique d'Achard, Boutroux et Codounis (²) sont résumés dans le Tableau I.

TABLEAU I. — *Teneur du sérum en protides totaux.*

(Résultats exprimés en grammes par litre.)

Famille.		Nombre d'animaux.	Protides totaux. Minimum.	Maximum.	Moyenne.
	I. — *Ongulés ruminants.*				
Bovinés	Vache	16	31	66,40	75,35
Caprinés	Mouton	10	58	76,6	67,70
	Mouflon de Corse	8	43	93	72,28
Antilopinés	Gazelle Dorcas	4	75,3	110	81
Cervidés	Cerf Rusa	8	66	88	67
	Renne	4	66,65	78,75	71,53
Camelidés	Lama	4	65	72,7	69,50
	II. — *Ongulés non ruminants.*				
Suidés	Sanglier	4	81,9	85	86
Équidés	Cheval	4	80,33	84,3	81
	Zèbre de Grévy	2	81	84,4	82,70

(¹) G. COLIN, *Traité de Physiologie comparée des animaux*, Paris, 1886, p. 616; A. BADINAND, *Les protéines du sérum* (Thèse Doct. Pharm. Lyon, 1930); G. DEMENIER, *Contribution à l'étude des protéines du sérum sanguin* (Thèse Doct. Pharm., Bordeaux, 1934); D. BROCQ-ROUSSEU et G. ROUSSEL, *Le sérum du cheval normal*. Paris, 1935; A. DAMBOVICEANU, *C. R. Soc. Biolog.*, **108**, 1929, p. 326; M. PIETTRE et VILA, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **3**, 1921, p. 463; A.-S. MAC FARLANE, *Biochem. Journ.*, **29**, 1935, p. 660; P. HOWE, *Biol. Chim.*, **67**, 1926, p. 767.

(²) CH. ACHARD, A. GRIGAUT, A. CODOUNIS et A. BOUTROUX, *Bull. Acad. Méd.*, **101**, 1929, p. 22; *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **12**, 1930, p. 21.

La sérine du sérum de ces animaux a été dosée par la méthode de F. Kayser [1], la globuline calculée par différence. Le Tableau II groupe les résultats obtenus pour ces constituants ainsi que leur rapport (quotient albumineux).

Tableau II. — *Teneur du sérum en sérine et globuline* (résultats exprimés en grammes par litre).

Famille.		Nombre d'animaux.	Sérine.			Globuline.			Quotient albumin.		
			Min.	Max.	Moy.	Min.	Max.	Moy.	Min.	Max.	Moy.
				I. Ongulés ruminants.							
Bovinés	Vache	16	21,20	56,58	43,4	15,90	65,30	30,7	0,42	3,1	2,10
Caprinés	Mouton	10	34	50,70	42,5	19,5	34	24,9	1	2,41	1,79
Caprinés	Mouflon	10	42,9	83	61,2	10	31	19,8	1,52	5	2,81
Antilopinés	Gazelle Dorcas	4	32	53,6	32,45	32,15	33,60	50,13	0,80	1,52	1,05
Cervidés	Cerf Rusa	8	50,6	70,2	57,56	19,60	25,30	21,03	2	3,02	2,70
Cervidés	Renne	4	50,5	63,4	57,86	17	21,70	18,70	2,30	3,57	2,90
				II. Ongulés non ruminants.							
Suidés	Sanglier	4	52,2	54	53,20	33	34	33,7	1,52	1,6	1,57
Équidés	Cheval	4	44,3	45,75	45	36	36,95	36,5	1,23	1,33	1,23
Équidés	Zèbre de Grévy	2	45,40	46,10	45,75	35	38,90	36,95	1,13	1,33	1,23

L'examen de ces tableaux permet de tirer les conclusions suivantes :

1° La teneur du sérum en protides totaux semble peut différente chez les divers Ongulés étudiés, qu'il s'agisse d'espèces éloignées par le mode de vie (espèces sauvages et domestiques) ou par le mode de digestion (Ruminants et non Ruminants);

2° La protéinémie de ces animaux est sensiblement voisine de la protéinémie humaine; elle est cependant légèrement inférieure chez les Caprinés et plus élevée chez les Suidés et les Équidés;

3° La globulinémie est inférieure chez les Caprinés sauvages et les Cervidés; elle est assez rapprochée de celle du sérum humain chez les autres Ongulés;

4° L'équilibre protidique du sérum semble voisin de celui constaté chez l'homme par Achard et ses collaborateurs, chez les divers Ongulés examinés, à l'exception des Cervidés et des Caprinés sauvages.

---

[1] *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 12, 1930, p. 533.

MICROBIOLOGIE. — *Facteurs activants thermostabiles d'origine cryptogamique favorisant la croissance des Bactéries.* Note de MM. **A.** et **R. Sartory**, **J. Meyer** et M[lle] **M. J. Merglen**.

Pour la mesure exacte de la croissance des microorganismes soumis à l'action des facteurs activants, on a eu recours aux trois méthodes suivantes :

1° numération des colonies par la culture en boîtes de *Petri* ou en fioles de *Roux* sur des milieux solides;

2° numération des germes par la méthode de la numération des globules sanguins au moyen d'hématimètres spéciaux : *Burker*, *Liebreich* et *Nageotte* à profondeur de $0^{mm},025$;

3° pesée de la masse bactérienne après culture sur milieu liquide et séparation du milieu par centrifugation et lavages successifs.

Les facteurs activant la croissance provenaient de quatre champignons différents : *Aspergillus fumigatus* Fresenius, *Schizosaccharomyces hominis* Benedek, *Mucor nigricans* Van Tieghem, *Mucor plumbeus* Bonorden, cultivés sur bouillon glucosé.

Les filtrats ont été obtenus à partir de cultures âgées de 3 jours, de 10 à 15 jours et de deux mois.

Nous avons ainsi pu constater que les facteurs activant la croissance se trouvaient uniquement dans les cultures jeunes. Les substances activantes sont élaborées tant qu'il y a accroissement du nombre des individus cryptogamiques, aussitôt que par suite de la désassimilation les premiers symptômes lytiques se manifestent dans les cultures.

Les corps stimulants sont hydrosolubles.

Les facteurs activant la croissance ne deviennent manifestes qu'après chauffage à $+80°$ ou à des températures supérieures des filtrats de culture. Ils sont donc thermostabiles et résistent même au chauffage prolongé à $+120°$.

Ils traversent aussi bien la membrane du filtre ordinaire que celle des bougies de porcelaine et des sacs de collodion.

Mais tous ces filtrats ne deviennent actifs que par stérilisation (chaleur); ils conservent leurs propriétés pendant plusieurs mois (glacière).

Les facteurs activants agissent à doses infiniment petites et leur influence ne dépend pas de la quantité de filtrat mise en jeu.

Ces substances n'ont donc pas de rôle nutritif mais agissent probablement par un effet catalytique.

Lors de nos recherches pour déterminer quantitativement la croissance des bactéries, nous avons pu constater que la numération des colonies sur milieux solides constituait une méthode peu précise par comparaison avec les autres techniques mises en œuvre.

Elle nous a cependant permis de mettre en évidence que les facteurs activants ne favorisent la croissance des bactéries qu'au début de la culture et ne déterminent qu'un amorçage rapide des cultures, accélérant la vitesse de prolifération des bacilles sans augmenter le poids final de la récolte.

Les méthodes de numération des germes par l'emploi de compte-globules spécialisés et le dosage pondéral après forte centrifugation et lavage nous ont fourni des résultats sensiblement comparables. Nous donnons dans le tableau suivant un exemple concernant *Sarcina aurantiaca*.

Milieux.	Nombre des bactéries comptées après : 1 heure.	2 heures.	5 heures.	Récolte en poids après 3 jours de culture.	
Foie de veau + $0^{cm^3},5$ de bouillon glucosé filtré (Témoin)	10	26	53	0,0034	41
Foie de veau + $0^{cm^3},5$ filtrat d'*Aspergillus fumigatus*	13	30	82	0,0045	54,2
Foie de veau + $0^{cm^3},5$ filtrat de *Schizosaccharomyces hominis*	26	45	124	0,0052	62,55
Foie de veau + $0^{cm^3},5$ filtrat de *Mucor nigricans*	24	56	143	0,0079	95,2
Foie de veau + $0^{cm^3},5$ filtrat de *Mucor plumbeus*	28	68	187	0,0083	100

Les deux méthodes nous ont donc confirmé que les facteurs activant la croissance de *Sarcina aurantiaca* produits par le *Mucor plumbeus* étaient les plus favorables.

En contrôlant ces phénomènes au moyen d'autres bactéries, nous avons pu constater que les substances stimulantes engendrées par nos 4 champignons étaient strictement spécifiques pour certaines bactéries. Il ne peut donc pas s'agir d'une même et unique substance, mais chaque champignon doit produire son facteur activant agissant électivement sur telle bactérie.

Il existe une spécificité entre certains champignons et certaines bactéries.

Nous avons ainsi pu mettre en évidence les affinités suivantes pour 3 catégories de filtrats cryptogamiques sur 3 groupes de bactéries :

Les facteurs stimulants obtenus à partir de cultures de *Mucor plumbeus* ou de *Mucor nigricans* occasionnent une prolifération maxima sur presque tous les

coccis examinés par nous : Sarcine dorée, Staphylocoque doré, Staphylocoque citrin, Staphylocoque *Masson*, Entérocoques, Streptocoque hémolytique; Streptococcus viridans, Gonocoque. La seule exception est fournie par Sarcina flava pour laquelle la culture se montre plus luxuriante en présence de facteurs stimulants de *Schizosaccharomyces hominis*.

Les facteurs activants obtenus au moyen de cultures d'*Aspergillus fumigatus* Fresenius donnent une croissance maxima pour toutes les bactéries du groupe *Mycobacterium* de Lehmann et Neumann que nous avons expérimenté : Bacille de Koch type humain et bovin (Vallée), *Grasbacillus* de Moeller, Bacille de Hoffmann. Seule exception : Bacille de la diphtérie pour lequel nous n'avons pas pu mettre en évidence la moindre activation au moyen de nos quatre filtrats.

Les facteurs activants provenant des cultures de *Schizosaccharomyces hominis* exercent leur effets sur : Pneumobacille de Friedlander, Colibacille, Paratyphique A et B, Bacille pyocyanique, *Bacillus prodigiosus* et *Proteus vulgaris*.

Les divers filtrats expérimentés sont restés sans action sur le *Bacillus subtilis*, le Bacille du charbon, le *Bacillus mesentericus* et le *Bacillus lacticus*.

Nos recherches continuent sur les ultrafiltrats.

MICROBIOLOGIE. — *Virus isolé des souris et retrouvé chez l'homme au cours de la vaccination contre la fièvre jaune.* Note de MM. **Jean Laigret** et **Roger Durand**, transmise par M. Félix Mesnil.

Traub en Amérique, P. Lépine en France ont isolé des souris le virus qui cause la *chorio-méningite* de ces petits rongeurs; il s'identifie, par les épreuves d'immunité croisée, avec celui qu'Armstrong considère comme l'agent de certaines *méningites lymphocytaires* de l'homme. Mollaret et Findlay supposent que le même virus est responsable des réactions méningées bénignes qui succèdent parfois à l'inoculation du vaccin de la fièvre jaune, vaccin préparé, comme on sait, avec les cerveaux des souris.

Les élevages de souris blanches qui nous servent à la fabrication du vaccin antiamaril sont, en apparence, parfaitement sains : nous n'y avons jamais constaté aucune mortalité, ni aucun trouble qui pût y faire soupçonner l'existence du virus de la chorio-méningite. Mais, ayant sacrifié des souris en parfaite santé et inoculé leurs cerveaux à des cobayes,

nous avons provoqué, à diverses reprises, chez ceux-ci, une fièvre nettement caractérisée, que nous reproduisons indéfiniment de cobaye à cobaye par passages en série (cerveau dans péritoine). Il existe donc, dans nos élevages, un virus non pathogène pour les souris, mais pathogène pour le cobaye. L'infection des souris est permanente ou, pour le moins, de très longue durée, car on rencontre le virus chez elles à tous les âges : adultes, souriceaux, nouveau-nés, *embryons*. Il s'agit, par conséquent, d'un virus qui vit chez les souris d'une manière quasi indéfinie, sans troubler leur santé : c'est un *inframicrobe habitué* des souris.

La maladie expérimentale du cobaye a une incubation moyenne de 6 jours. Elle dure, en général, le même temps. Elle s'accompagne d'un amaigrissement marqué et environ 40 pour 100 des cobayes meurent au déclin de la courbe thermométrique. Ceux qui guérissent sont immunisés contre une deuxième inoculation.

Les petits singes sont irrégulièrement sensibles : tantôt ils réagissent par une fièvre identique à celle du cobaye, tantôt ils résistent. Sur 5 singes inoculés par voie cérébrale et soumis à des ponctions lombaires répétées, un seul a fourni un liquide céphalo-rachidien anormal : 67 cellules par millimètre cube, dont 90 pour 100 de lymphocytes. Il a guéri sans avoir présenté cliniquement aucun autre trouble que la fièvre.

Nous avons isolé le virus du liquide céphalo-rachidien d'un homme vacciné contre la fièvre jaune et atteint d'une réaction méningée bénigne. Le liquide avait été inoculé à des souris (voie cérébrale) qui n'ont pas réagi, à des cobayes (voies péritonéale et cérébrale) qui ont eu la fièvre et ont été le point de départ de passages positifs. Il y a immunité complète, dans les deux sens, entre le virus rachidien du vacciné et le virus des souris. Quatre sujets volontaires ont reçu, sous la peau, une suspension de cerveaux de cobayes infectés du virus des souris. Il n'en est résulté aucun trouble.

Un broyage d'embryons de poulets, destiné à des cultures sur tissus, a été inoculé à des cobayes. Ceux-ci ont montré la fièvre et l'infection put être transmise par des passages successifs que nous continuons d'entretenir. Il y a immunité, dans les deux sens, entre le virus des souris et le virus des embryons de poulets.

Enfin nous étudions une autre souche, isolée du liquide céphalo-rachidien d'un homme non vacciné contre la fièvre jaune.

Le virus des souris, de l'homme et des embryons de poulets donne au lapin et au rat une infection inapparente. Le cerveau de ces animaux, au

dixième jour de l'inoculation, est virulent pour le cobaye. Leur sérum n'agglutine pas le *B. proteus* X19. En outre, les animaux guéris du virus des souris ne sont pas immunisés contre les typhus. Inversement, les typhus murins et le typhus historique immunisent contre le virus habitué des souris.

Par rapport au virus amaril dit neurotrope, celui dont est fait le vaccin de la fièvre jaune, le virus habitué des souris est dépourvu de toute action immunisante.

Nous avons entrepris de purifier le vaccin de la fièvre jaune en le séparant du virus associé, opération difficile que ne permettent, jusqu'à présent, ni la filtration ni la culture sur tissus. En effet, d'une part, l'inframicrobe des souris traverse les filtres avec la même aisance que le virus amaril; d'autre part, il peut être présent dans les tissus embryonnaires de souris ou de poules, qui servent de supports à nos cultures.

CHIMIE MICROBIOLOGIQUE. — *Sur le comportement comparé des endotoxines et des exotoxines vis-à-vis de l'acide trichloracétique*. Note de M. **André Boivin**, présentée par M. Emmanuel Leclainche.

En collaboration avec L. Mesrobeanu [1], nous avons montré que, lorsqu'on traite diverses bactéries par un réactif précipitant les albumines, comme l'acide trichloracétique, on provoque la sortie, hors des cadavres bactériens, d'une substance non protéique, dont les propriétés chimiques et biologiques sont fort remarquables. Soluble dans l'eau, non dialysable, elle apparaît comme étant formée par l'union, en un complexe peu stable, d'un polysaccharide avec des acides gras. Spécifique, antigénique au sens plein du terme et toxique, elle semble bien représenter à la fois l'antigène somatique O *complet*, responsable de la spécificité de type de la bactérie et le constituant principal de l'endotoxine microbienne. Le constituant accessoire de l'endotoxine paraît être représenté par les protéines bactériennes.

De tous les réactifs déprotéinisants que nous avons essayés, c'est l'acide trichloracétique qui nous est apparu comme le plus propre à effectuer la

---

(1) Voir spécialement *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 2124 et 2211; **201**, 1935, p. 168 et p. 984; *Revue d'Immunologie*, **1**, 1935, p. 553; **2**, 1936, p. 113.

séparation entre les endotoxines glucido-lipidiques et les protéines bactériennes. On doit se demander comment se comportent, vis-à-vis du même réactif, les exotoxines typiques, comme la toxine diphtérique et son dérivé l'anatoxine diphtérique. On est encore mal renseigné sur la nature chimique de ces exotoxines, mais pourtant on a lieu de penser qu'il s'agit d'albumines ou de corps voisins des albumines. On peut donc s'attendre à les voir précipiter sous l'action de l'acide trichloracétique et l'expérience a confirmé notre espérance.

Lorsqu'on traite par l'acide trichloracétique un bouillon renfermant de la toxine ou de l'anatoxine diphtérique, de façon à abaisser le pH à 4 ou au-dessous de 4, on voit se former immédiatement un fin précipité. Le filtrat, aussitôt neutralisé, ne montre plus trace de substances toxiques pour le cobaye (cas de la toxine) ou de substances capables de floculer spécifiquement par le sérum antidiphtérique (cas de la toxine et de l'anatoxine).

Nous nous sommes demandé s'il ne serait pas possible de récupérer du précipité trichloracétique, et selon le cas, ou l'exotoxine ou son ana-dérivé. Nos essais ont porté surtout sur l'anatoxine diphtérique et nous allons résumer l'essentiel de nos résultats. Lorsqu'on abaisse à 4 le pH d'une anatoxine brute, par adjonction d'acide trichloracétique, il apparaît immédiatement un précipité, qui se dépose très rapidement par centrifugation à grande vitesse. Ce précipité, de coloration nettement rougeâtre, se dissout instantanément et totalement dans un petit volume de solution tampon de phosphate de sodium de pH 8. On obtient de la sorte une liqueur rouge, qu'on peut décolorer par un contact de quelques secondes avec du noir animal. La reprécipitation par l'acide trichloracétique conduit à l'obtention d'une substance qui est absolument incolore, tant à l'état solide qu'en solution phosphatique. A condition de ne pas abaisser le pH de la solution beaucoup au-dessous de 4, de ne pas prolonger au delà de quelques minutes la durée du contact entre l'anatoxine et l'acide et d'éviter tout échauffement pendant la centrifugation, on peut récupérer dans la solution phosphatique la quasi-totalité des substances floculantes et immunisantes présentes dans l'anatoxine brute d'où l'on est parti. Nous poursuivons d'ailleurs, en collaboration avec G. Ramon et R. Richou, l'étude immunologique de la substance ainsi récupérée. Il est aisé, par cette technique, de concentrer 10 fois et même 100 fois une anatoxine, tout en éliminant au moins l'immense majorité des substances étrangères présentes dans le produit

brut. La précipitation par l'acide trichloracétique apparaît ainsi comme étant plus avantageuse que la précipitation par les acides chlorhydrique ou acétique, mise en œuvre par divers auteurs pour purifier l'anatoxine ([1]).

Nous nous sommes préoccupé d'étudier la constitution chimique de la substance obtenue en précipitant deux fois à pH = 4 de l'anatoxine brute (échantillon G. 318 de l'Institut Pasteur, à 40 unités par centimètre cube), une décoloration au noir animal s'intercalant entre les deux précipitations trichloracétiques et le second précipité étant lavé rapidement, par centrifugation, avec un petit volume de solution d'acide trichloracétique de pH = 4. Le précipité représente en poids 0,40 pour 100 des matières dissoutes dans l'anatoxine brute et son azote constitue 0,55 pour 100 de l'azote total du bouillon. Une unité d'anatoxine correspond à environ 3/1000e de milligramme de précipité sec. Ce précipité renferme 0,5 pour 100 de matières minérales (cendres sulfuriques), 15,1 pour 100 d'azote, une trace (0,1 pour 100) de phosphore et il ne libère à l'hydrolyse acide aucune quantité appréciable de sucres, de purines ni d'acides gras. Il est donc constitué par des matières protéiques sans adjonction d'acide nucléique, de matières lipidiques ou de matières glucidiques. Nous nous garderons bien d'affirmer qu'il représente de l'anatoxine pure. La digestion trypsique du précipité fait disparaître toutes les propriétés biologiques caractéristiques de l'anatoxine et supprime la précipitabilité par l'acide trichloracétique.

Les résultats préliminaires que nous venons d'exposer laissent espérer que la précipitation par l'acide trichloracétique permettra, dans nombre de cas, de séparer les exotoxines vraies des endotoxines glucido-lipidiques qui peuvent être mises en liberté, dans le milieu de culture, par suite de l'autolyse des bactéries. Une telle possibilité ne manquerait pas d'être fructueuse dans l'étude de maintes questions d'immunologie.

([1]) C'est ainsi que S. Schmidt (*Ann. Institut Pasteur*, 46, 1931, p. 202), travaillant sur l'anatoxine diphtérique, obtient un rendement de 60 pour 100 seulement après une précipitation par Cl H et de 35 pour 100 seulement après deux précipitations par Cl H, malgré un contact de plusieurs heures avec l'acide. Nous obtenons pratiquement 100 pour 100 de rendement avec un contact réduit à quelques minutes.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Atténuation du virus de la peste aviaire par les rayons* X. Note de MM. **Baruch Samuel Levin** et **Iwo Lominski**, présentée par M. Charles Achard.

Dès la découverte des rayons X, l'effort des chercheurs a porté sur l'étude de leur action bactéricide. Pendant longtemps les bactéries (contrairement aux tissus) semblèrent être réfractaires aux rayons X. Ce n'est qu'à partir du moment où l'augmentation du rendement des appareils eut permis d'obtenir 100 000 *r* à 200 000 *r* (en quelques heures avec des appareils à tube Coolidge et en quelques minutes avec des tubes à rayons X mous) qu'on est arrivé à déterminer les doses bactéricides et l'effet des doses submortelles.

A notre connaissance, les virus ont été jusqu'à présent considérés comme réfractaires aux rayons X. Nous avons pensé que leur prétendue résistance n'était probablement qu'une question de dose rœntgénienne et nous avons appliqué des doses jusqu'à 15 fois plus importantes que celles requises pour tuer les bactéries, soit 3 000 000 *r*.

Dans ces conditions nous avons, en effet, observé une action de rayons X sur le virus de la peste aviaire [1]; nous relatons ci-dessous brièvement nos expériences.

Expériences. — Nous avons dû avoir recours à un appareil à rayons X durs permettant d'irradier à la fois plusieurs centimètres cubes de liquide, notre appareil à rayons mous n'ayant qu'une capacité d'une goutte.

a. Appareil à rayons X. — Un tube Philips Metallix alimenté sous la tension constante de 100 kV émettait sans filtre supplémentaire 2000 *r*/minute à une distance anticathode : préparation égale à 60^{mm}. Le débit du tube était dans ces conditions de 3 mA. Le rayonnement émis était mesuré au moyen d'une chambre de Küstner. Une circulation d'eau assurant le refroidissement continuel du tube évitait l'échauffement de la préparation. Pour arriver avec cet appareil à la dose de 3 000 000 *r*, il aurait fallu une durée d'irradiation de 25 heures; nous avons opéré à dose fractionnée pendant plusieurs jours, en appliquant 500 000 *r* par séance et en maintenant le virus entre les séances à la glacière à 4°C.

b. Virus. — Après quelques passages la souche de virus dont nous nous sommes servis tuait régulièrement le coq en 64 heures à 78 heures avec des

---

(1) Nous devons le virus de la peste aviaire à l'obligeance de M. H. Plotz que nous tenons à remercier ici.

symptômes caractéristiques de peste aviaire, à la dose de 1^{cm^3} de sang virulent en injection intramusculaire. La dose minima mortelle de ce virus, à la dilution de 1/5 000 000e, provoquait la mort, en 4 à 5 jours, de coqs de race Rhode-Island Red et Light Sussex dont les poids oscillaient entre 2 à 3^{kg}.

c. Irradiation. — Le sang virulent provenait du cœur d'un animal mourant; il était irradié dans des godets de verre de 3^{cm^3}, bouchés par des capuchons en caoutchouc. Le godet contenant le virus témoin, recouvert d'une épaisse couche de plomb, se trouvait à proximité du virus irradié, de façon à se trouver dans les mêmes conditions de température et d'atmosphère.

Du fait que, sous l'action des rayons X, il se forme de l'eau oxygénée, les virus irradié et témoin furent dilués après l'application de chaque 1 000 000 *r* dans 2 fois leur volume d'eau physiologique. En tenant compte de ces dilutions, les doses de virus injectées dans ces expériences étaient donc respectivement de 1, 3 et 9^{cm^3} au lieu de 1^{cm^3} de sang non dilué.

Résultats. — Les animaux témoins infectés avec du virus non irradié succombaient tous entre 64 heures et 78 heures.

Les animaux qui avaient reçu du virus irradié avec 1 000 000 *r* succombaient au moins aussi rapidement que les témoins. Par contre les animaux inoculés avec du virus ayant reçu entre 1 500 000 *r* et 2 000 000 *r* faisait une maladie atténuée, dont la gravité et la durée diminuaient à mesure que la dose roentgénienne administrée augmentait.

Les animaux injectés avec du virus irradié à 2 500 000 *r* et 3 000 000 *r*, ne présentaient aucun signe apparent de maladie.

Conclusions. — Les expériences démontrent que l'on peut atténuer, ou faire disparaître complètement par les rayons X le pouvoir pathogène du virus de la peste aviaire. Contrairement à ce qui se passe pour les bactéries qui sont tuées entre 100 000 *r* et 200 000 *r* et les champignons inférieurs (environ 300 000 *r*), le virus de la peste aviaire est parfaitement virulent après avoir reçu 1 000 000 *r*. La résistance d'autres virus (vaccine, fièvre jaune) [1], étant aussi supérieure à celle des bactéries ou des champignons inférieurs il semble possible d'obtenir une purification des ultravirus par les rayons X.

La séance est levée à $15^h 40^m$. E. P.

---

(1) B. S. Levin, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1441.